JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE, R. WILLSTÄTTER UND W. WISLICENUS.

BAND 428.

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1922.

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 428. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Aus dem Chemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm:
v. Euler, H., und Karl Myrbäck, Verbindungen von Jod mit Bestandteilen der Stärke 1

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Kiel:
Feist, Franz, Isomerieverhältnisse in der Glutaconsäurereihe 25
Feist, Franz, Über β-Phenyl-α-methylcarboxyglutaconsäureester und die Isomerie der Phenylglutaconsäuren. Gemeinsam mit Paul Karl Breuer und Bernh. Lubricht 40
Feist, Franz, und Karl Paul Breuer, Neue Beiträge zur Kenntnis der beiden β-Methylglutaconsäuren . . 59
Feist, Franz, Über α,β-Dimethylglutaconsäure. Zum Teil gemeinsam mit Paul Karl Breuer 68

Mitteilung aus dem Laboratorium des Hofmannhauses:
Jacobson, Paul, Zusammenfassung der Erfahrungen über die Umlagerung von Hydrazoverbindungen, nebst Betrachtungen über Möglichkeiten ihrer Deutung . . . 76

Zweites und drittes Heft.

Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Dresden:
Steinkopf, Wilhelm, Studien in der Thiophenreihe.
XIII. Über die Einwirkung von Acetylen auf Pyrit . 123
XIV. Steinkopf, Wilhelm, und Halvard Augestad-Jensen, Über die Kondensation von Diazoessigester und Thiophen 154

Digitized by Google

Seite

Rupe, H., Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen.

XIV. Jäggi, A., Ketoderivate des 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentans und der 1,2,2-Trimethylcyclopentan-3-carbonsäure 164

XV. Rupe, H., Eine neue Konstante für die Berechnung der Kurve der Rotationsdispersion 188

Mitteilung aus den chemischen Instituten der Universitäten Kiel und Breslau:

Biltz, Heinrich, Karl Seydel, Edith Hamburger-Glaser, Umsetzungen, die beim Acylieren von 5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin auftreten 198

Mitteilungen aus dem analytischen Laboratorium der Universität Stockholm:

Vesterberg, K. Alb., Beiträge zur Chemie der Terpene, Phytosterine und Harze.

I. Vesterberg, K. Alb., Über das Vorkommen von Amyrin 243

II. Vesterberg, K. Alb., u. S. Westerlind, Trennung von α- und β-Amyrin. Darstellung von α-Amyrilen 247

Aus den chem. Instituten der Landwirtschaftl. Hochschule Berlin und der Universität Greifswald:

Meisenheimer, Jakob, Optisch aktive Aminoxyde. (III. Mitteilung) 252

Mitteilung aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium Wien.

Philippi, Ernst, Zur Kenntnis der Mellithsäure, Pyromellithsäure und ihrer Entstehung bei der Oxydation von Kohle 286

Sachregister 315

Autorenregister 327

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

428. Band.

Verbindungen von Jod mit Bestandteilen der Stärke;

von *H. v. Euler* und *Karl Myrbäck.*

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.]

(Eingelaufen am 3. Juni 1921.)

I. Frühere Arbeiten.

Die chemische Natur und die Zusammensetzung der blauen Jodstärke ist bekanntlich immer noch nicht festgestellt, trotzdem die Arbeiten über diesen Stoff bis auf das Jahr 1833 zurückgehen (Stromeyer, Laissaigne) und trotzdem dieses Thema seither fast ununterbrochen, früher besonders von französischen Forschern, bearbeitet worden ist.

Die Auffassung über die Natur der blauen Jodstärke hat im Laufe der Zeit stark gewechselt, weniger auf Grund neuer Methoden und verbesserter Untersuchungsmittel, als auf Grund verschiedener zeitweilig in Aufnahme gekommenen Richtungen und Lehren.

Die Meinungsverschiedenheiten über den Charakter der Jodstärke begannen schon frühzeitig. Als chemische Verbindung des Jods mit Stärke wurde sie aufgefaßt von Guichard[1]), Payen[2]), Pellet[3]), Bondonneau[4]) und

[1]) Guichard, Bull. Soc. Chim. (1) 5, 115, 278 (1863).

[2]) Payen, Compt. rend. 61, 512 (1865).

[3]) Pellet, Bull. Soc. Chim. (2) 27, 147 (1877).

[4]) Bondonneau, Compt. rend. 85, 671 (1877); Bull. Soc. Chim. (2) 28, 452 (1877).

Digitized by Google

Rouvier[1]), sowie in neuerer Zeit von Tóth[2]) und Musset.[3])

Im Gegensatz zu den erstgenannten Autoren, besonders Rouvier, hoben andere hervor, daß die blaue Jodstärke keine Verbindung, sondern eine Mischung von Jod mit Stärke bzw. eine Lösung von Jod in Stärke ist; Blondlot[4]), Béchamp[5]), Fresenius[6]), Pohl[7]), Duclaux[8]), Brukner[9]). In neuerer Zeit wurden als Stützen für diese Auffassung meist die Versuche von F. W. Küster[9b]) herangezogen.

Im zweiten Dezennium dieses Jahrhunderts hat man der Adsorption eine erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet, und man bezeichnet öfters Verbindungen, welche sich den stöchiometrischen Gesetzen wirklich oder scheinbar nicht unterordnen ließen, als Adsorptionsverbindungen.

Hier ist eine Untersuchung von Harrison[10]) zu erwähnen. Die veränderliche Zusammensetzung der Jodstärke brachte ihn auf den Gedanken, „daß dieselbe wohl eine Adsorptionsverbindung von Stärke und Jod sein möchte". Allerdings geht aus der Arbeit nicht hervor, wodurch sich nach Harrison „Adsorptionsverbindungen" von solchen chemischen Verbindungen unterscheiden, wie sie die Mehrzahl der oben erwähnten Forscher bisher angenommen haben.

---

[1]) Rouvier, a. a. O. und Compt. rend. **124**, 565 (1897).

[2]) Tóth, Chem-Ztg. **15**, 1523, 1583 (1881).

[3]) Musset, Chem. Zentralbl. **67**, II 661 (1896).

[4]) Blondlot, Ann. Chim. Phys. (3) **43**, 225 (1855).

[5]) Béchamp, Journ. Pharm. Chim. (3) **27**, 406; **28**, 303 (1855).

[6]) Fresenius, Pogg. Ann. **102**, 184 (1857); Zeitschr. anal. Chem. **1**, 84 (1862).

[7]) Pohl, Journ. prakt. Chem. **83**, 38 (1861).

[8]) Duclaux, Compt. rend. **74**, 533 (1872); Ann. Chim. Phys. (4) **25**, 264 (1872).

[9]) Brukner, Monatsh. Chem. **4**, 889, 906 (1883).

[9b]) Küster, Diese Ann. **283**, 360; 1894.

[10]) Harrison, Koll.-Zeitschr. **9**, 5 (1911). Siehe auch Samec und Jencic, Kolloidchem. Beih. **7**, 137 (1915).

Digitized by Google

Barger und Field[1]) nehmen an, das zunächst eine Additionsverbindung entsteht, daß aber in kolloidaler Lösung außerdem noch Adsorption von Jod eintritt. Adsorption von Jod nehmen auch Berczeller[2]) und Kolthoff[3]) an.

Mylius[4]) verdankt man genaue Analysen einer blauen Jodstärke. Auch hat Mylius zuerst nachgewiesen, daß Jodstärke einen Teil des Jods als Jodid enthält, und zwar stellte er die Formel $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4HJ$ auf. Der Befund, daß Jodid in die blaue Jodstärke eingeht, wurde bestätigt von Andrews und Goetisch[5]), Lonnes[6]), Hale[7]), Padoa und Savari[8]), Katayama[9]) und wird durch Ergebnisse von Tinkler[10]) gestützt. Hergestellt wurde die Jodstärke bei diesen Versuchen stets mit jodidhaltigen Jodlösungen.

II. Eigene Versuche.

Wir haben unsere Versuche ohne Zusatz von Kaliumjodid bzw. Jodwasserstoff angestellt und die Verteilung des Jods zwischen Benzol und einer wäßrigen Stärkelösung untersucht.

I. Versuchsanordnung.

In das thiophenfreie, gewaschene, mit $CaCl_2$ getrocknete und destillierte Benzol wurde sublimiertes Jod ein-

[1]) Barger und Field, Journ. Chem. Soc. London **101**, 1394 (1912).

[2]) Berczeller, Biochem. Zeitschr. **84**, 106 (1917).

[3]) Kolthoff Dissert. Utrecht 1918.

[4]) Mylius, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 688 (1887); **28**, 385 (1895).

[5]) Andrews und Goetisch, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 865 (1902).

[6]) Lonnes, Zeitschr. f. anal. Chem. **33**, 409 (1894). Polemik gegen Meineke, Chem.-Ztg. **18**, 157.

[7]) Hale, Amer. Chem. Journ. **28**, 438; (1902).

[8]) Padoa und Savari, Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **14**, 467 (1904.)

[9]) Katayama, Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 209 (1907).

[10]) Tinkler, Journ. Chem. Soc. London **91**, 996 (1907).

Digitized by Google

gewogen und der Jodtiter durch Titrierung mit Thiosulfat genau bestimmt. Zur Erzielung eines genauen Farbenumschlags empfiehlt es sich, die Titration unter Zusatz von einigen ccm Stärkelösung und etwas Jodkalium vorzunehmen.

Je 100 ccm der benzolischen Jodlösung und der Stärkelösung wurden in einer Flasche mittels eines mechanisch getriebenen Rührers, der durch den Hals der Flasche dicht eingesetzt war, in lebhafte und gleichmäßge Bewegung versetzt und dadurch in innige Berührung gebracht. Nach bestimmten, im folgenden angegebenen Zeiten wurde die Rührung unterbrochen und eine abpippetierte Menge Stärkelösung mit Thiosulfatlösung titriert.

II. Vorversuche.

Vorversuch 1. Es sollte zunächst untersucht werden, ob die aus dem Benzol abgegebene Jodmenge in der Stärkelösung als freies Jod wiedergefunden wird; es wurde also durch Titration sowohl die Benzolschicht, als die wäßrige Schicht untersucht. Die Versuche zeigen, daß die Differenzen zwischen den von der einen Schicht abgegebenen und von der anderen Schicht aufgenommenen Jodmengen an der Versuchsfehlergrenze liegen.

Vorversuch 2. Es wurde nun untersucht, wieviel Jod unter unseren Versuchsbedingungen aus der benzolischen Lösung in reines Wasser übergeht. Erst nach 5 tägigem Rühren erzeugte der Zusatz von JK und Stärke zu einer Wasserprobe eine schwache Blaufärbung, welche jedoch nach Zusatz von 2 Tropfen 0,00454 n. Thiosulfatlösung verschwand. Benzol enthielt 0,5 g J in 100 ccm. Bei unseren Versuchszeiten findet also durch das Wasser allein keine merkliche Jodwasserstoffbildung statt; es kommt nur noch eine diesbezügliche Wirkung der Stärke in Betracht.

Vorversuch 3. Besondere Versuche zeigten, daß ein bestimmter Endzustand (Verteilungsgleichgewicht zwischen Benzol und Stärke) nach kurzer Zeit durch Rühren

Digitized by Google

hergestellt wird, und zwar um so schneller, je intensiver die Rührung ist. Bei kräftigem Rühren ist der Endzustand in 2 Stunden sicher erreicht; bei den folgenden Versuchen wurde das Rühren in der Regel zur Sicherheit 4 Stunden lang fortgesetzt.

Vorversuch 4. Der Einfluß der Temperatur wurde in der Weise untersucht, daß die mit Rührern versehenen Flaschen in Wasserbädern bei den Temperaturen 16° und 40° gehalten wurden. Die beiden Versuche zeigen keinerlei Unterschied hinsichtlich der aufgenommenen Jodmenge; dagegen ist der Farbenunterschied der beiden Lösungen bemerkenswert. Während die Stärkelösung bei 16° intensiv blau ist, hat die bei 40° hergestellte eine schwach graublaue Farbe. Die blaue Farbe der Jodstärke verschwindet bekanntlich beim Erwärmen und kehrt bei der Abkühlung teilweise wieder zurück, außer wenn die Jodkonzentration von vornherein sehr gering war. Daß diese Entfärbung nicht auf Entweichen von Jod in Dampfform zurückgeführt werden kann, zeigten besondere Versuche in zugeschmolzenen Röhren.

Es dürften hier zweierlei Veränderungen gleichzeitig eintreten:

1. allgemein eine reversible, mit steigender Temperatur zunehmende Dissoziation in Stärke und Jod, welche mit fallender Temperatur wieder rückgängig wird,

2. eine Bildung von Jodwasserstoff, welche bei Temperaturen über 40° größere Beträge erreicht.

III. Jodaufnahme durch verschiedene Stärkearten.

Mit der S. 4—5 angegebenen Methodik wurde untersucht, wieviel Jod in maximo aus konzentrierten benzolischen Jodlösungen durch verschiedene Stärkearten aufgenommen werden kann. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Digitized by Google

Nr.	g Jod in 100 ccm Benzol	Stärkeart	Kochdauer Minuten	Proz. Stärke	Viscosität[1])	ccm $Na_2S_2O_3$ zu 10 ccm	g Jod auf 1 g Stärke
1	7,5	Kartoffel, gew.	1	0,90	3,00	65,5	0,283
2	7,5	„	30	0,90	2,49	50,0	0,187
3	7,5	„	60	0,70	2,49	50,5	0,189
4	7,5	Lintner	45	0,89	1,34	31,5	0,129
5	7,5	„	45	0,51	1,11	19,0	0,136
6	7,5	Reis, gew.	45	1,20	1,90	32,6	0,102
7	6,0	„	45	1,20	1,90	32,4	0,100

Der Thiosulfat-Titer war 0,00295.

Aus den Versuchen 1, 2 und 3 geht, wie aus späteren Versuchen, hervor, daß die längere Zeit gekochte Stärke weniger Jod bindet als die nicht gekochte; ferner, daß sich nach einer Kochdauer von $^1/_2$ Stunde die Fähigkeit der Jodaufnahme nicht mehr ändert, daß also die aufgenommene Jodmenge konstant bleibt. Die nach Lintner mit HCl behandelte „lösliche Stärke" bindet weniger Jod als die gewöhnliche Stärke. Je längere Zeit die Stärke mit der Säure in Berührung gewesen ist, desto weniger Jod wird aufgenommen.

Die Versuche 6 und 7 zeigen:

1. Aus benzolischen Jodlösungen, welche mehr als 6 g per 100 ccm Benzol enthalten, wird von der Stärke gleichviel Jod aufgenommen, unabhängig von der Jodkonzentration der Benzollösung.

2. Reisstärke bindet geringere Jodmengen als Kartoffelstärke.

Mit der Abnahme der Jodaufnahme scheint die Abnahme der Viscosität in Beziehung zu stehen.

Jodaufnahme durch ausgefrorene Stärke.

Bekanntlich muß in der Stärke die Anwesenheit von wenigstens 2 Komponenten angenommen werden, nämlich,

[1]) Über den Zusammenhang zwischen Viscosität und Jodfärbung, Samec und Jencic, Kolloidchem. Beih. 7, 137 (1915); siehe auch Samec und Mayer, Kolloidchem. Beih. 13, 165 (1920).

Digitized by Google

nach Maquennes Nomenklatur, von Amylose und Amylopektin. Wie Tanret[1]) in gründlichen Untersuchungen gezeigt hat, enthalten verschiedene Stärkesorten verschiedene relative Mengen der beiden Komponenten.

Es sind mehrere Methoden vorgeschlagen worden, um diese beiden Komponenten voneinander zu trennen, bzw. die Amylose zu reinigen. Eine dieser Methoden, ursprünglich von Malfitano und Moschkoff[2]) angegebenen, ist neuerdings von Samec und v. Hoefft[3]) eingehend studiert worden. Aus ihren Studien dürfte hervorgehen, daß die Reinigung der Stärke durch Ausfrieren wesentlich wirksamer ist, als jedes der anderen in dieser Hinsicht vorgeschlagenen Verfahren.

Wir haben es für erforderlich gehalten, eine durch Ausfrieren gewonnene Stärke hinsichtlich der Jodaufnahme zu untersuchen. Eine 2—3prozentige Lösung von löslicher Stärke, in gewöhnlicher Weise hergestellt, wurde in einer Kältemischung abgekühlt. Nach einiger Zeit wurde die Stärkelösung dem Kältebad entnommen, der nicht gefrorene Anteil wurde abgegossen und der gefrorene Anteil bei gewöhnlicher Temperatur aufgetaut. Die Stärke war in Form feiner Fäden ausgefallen; sie wurde durch Kolieren von der Lösung getrennt, in Wasser aufgeschlämmt, gelöst, wieder abgekühlt usw. Schließlich wurde die gereinigte Amylose bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das so gewonnene Amylosepräparat wurde, wie S. 4—5 angegeben, hinsichtlich der Jodaufnahme untersucht. Wie früher (vgl. S. 6) wurde gefunden, daß die Aufnahmefähigkeit für Jod durch 45 Minuten langes Kochen bedeutend erniedrigt wird, und daß der Unterschied in der Jodaufnahme der durch Ausfrieren gereinigten Amylose nicht sehr verschieden von der nach Lintner dargestellten löslichen Stärke ist.

[1]) Tanret, Compt. rend. 158, 1353 (1914).

[2]) Malfitano und Moschkoff, Compt. rend. 150, 710 (1910); 151, 817 (1910).

[3]) Samec und v. Hoefft, Kolloidchem. Beih. 5, 141 (1913).

Digitized by Google

Jodaufnahme durch Stärke nach vorhergehender Erhitzung.

1,5 Liter einer 0,79prozentigen Lösung von gewöhnlicher Kartoffelstärke wurde durch Einwägen bereitet, analysiert und unter Rückfluß gekocht. Nach bestimmten Zeiten genommene Proben wurden nach Abkühlung mit der Jodlösung gerührt. Die Jodlösung enthielt vor dem Rühren 0,3 g Jod per Liter. Die Resultate findet man in folgender Tabelle und in der Figur 1.

Aufgenommene Jodmenge in Milligramm.

Nr.	Kochdauer	Minuten des Rührens				
		15	30	45	60	90
I	2 Minuten	10,5	15,1	17,7	19,1	19,3
II	30 „	4,0	5,3	6,0	6,6	6,6
III	1 Stunde	4,0	—	6,0	—	6,0
IV	2 Stunden	3,0	4,6	5,3	6,0	6,0
V	3 „	3,4	5,3	5,3	—	6,6
VI	4,5 „	4,0	—	6,0	—	6,6
VII	7 „	4,6	—	5,3	—	7,1

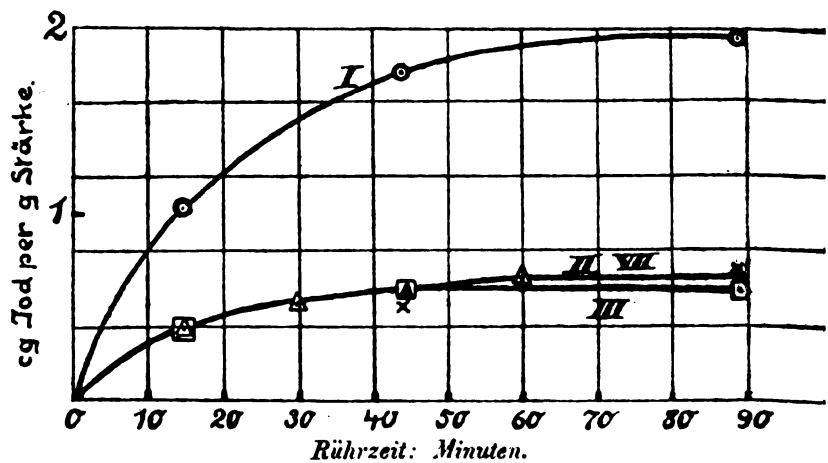


Fig. 1.

Es zeigt sich also folgendes: Die nur kurz gekochte Stärkelösung nimmt bedeutend mehr Jod auf als die-

Digitized by Google

jenige, welche eine längere Zeit gekocht worden ist. Von einer halben Stunde an ist die Dauer des Kochens so gut wie ohne Einfluß auf die Menge aufgenommenen Jods. Die der verminderten Jodaufnahme zugrundeliegende Veränderung der Stärke tritt also schon bei Beginn des Kochens ein.

Versuchsreihe 1. Es kamen 2 Liter Lösung einer nicht vorbehandelten (gewöhnlichen) Kartoffelstärke zur Anwendung. Nach der Erhitzungsdauer von 30 Sekunden wurde die Hälfte abgekühlt und unter Toluol aufbewahrt. Der zweite Liter wurde 1 Stunde lang unter Rückfluß gekocht, hierauf abgekühlt.

Eine durch Konstantwägung des Trockenrückstandes ausgeführte Gehaltsbestimmung ergab für die Lösung das Stärke-Trockengewicht 0,90 Proz.

An den beiden Lösungen wurde bei 19° sowohl die Viscosität als die Jodaufnahme untersucht, und zwar letztere aus einer Benzollösung, welche 7,0 g Jod in 100 ccm enthielt.

Stärke	Kochdauer	Viscosität	ccm Thiosulfat (0,00295 n). auf 10 ccm	g Jod / g Stärke
I	30 Sekunden	3,00	65,5	0,283
II	60 Minuten	2,49	50,0	0,187

Das Resultat ist das gleiche wie das frühere: Eine längere Zeit gekochte Stärkelösung nimmt weniger Jod auf als die gleiche Lösung nach kurzer Erhitzung. Gleichzeitig mit der aufnehmbaren Jodmenge nimmt auch die Viscosität ab. Den Zusammenhang zwischen Kochdauer und Viscosität zeigt der folgende Versuch: Eine 0,80 prozentige Lösung gewöhnlicher Kartoffelstärke wurde unter Rückfluß gekocht. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen, schnell abgekühlt und mit dem bekannten Ausflußviscosimeter bei 19° auf ihre relative Viscosität untersucht.

Digitized by Google

Kochdauer in Minuten	Ausflußzeit in Sekunden	Relative Viscosität
0	35,0	1
0,5	100,0	2,86
2	100,0	2,86
5	100,0	2,86
10	93,0	2,66
15	85,0	2,43
20	80,2	2,29
45	77,0	2,20
75	78,0	2,22
135	76,0	2,17

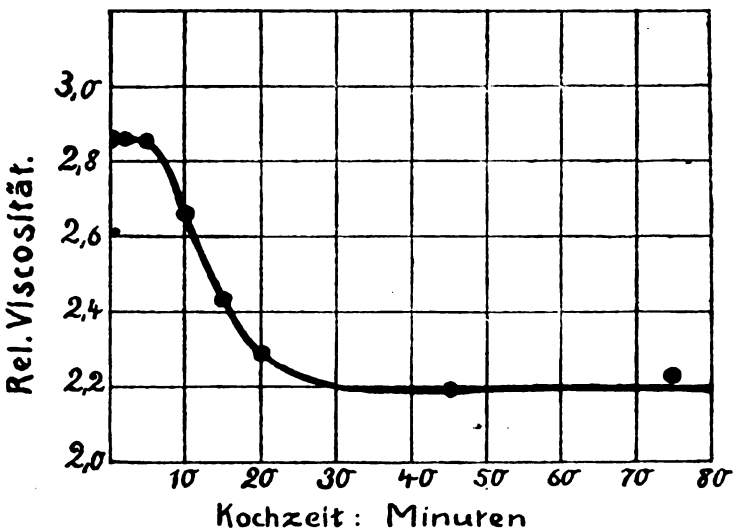


Fig. 2a.

Wird hingegen die Stärke nicht gekocht, sondern nur einige Zeit auf höhere Temperatur (etwa 80°) erwärmt, wobei allerdings die Flüssigkeit trübe bleibt, so ist die Jodaufnahme unserer Erfahrung nach gering.[1]) Mit zunehmender Klärung der Lösung, somit mit steigen-

[1]) Das Gebiet der bei 20—80° hergestellten, trüben Lösungen ist hinsichtlich der Jodaufnahme noch weiter zu untersuchen.

Digitized by Google

dem Dispersitätsgrad, wächst also zunächst die Menge des aufnehmbaren Jods: bei längerem Kochen der Stärkelösung nimmt die Aufnahmefähigkeit für Jod wieder ab. Wie sich der Dispersitätsgrad der Stärke hierbei ändert, ist noch nicht genau festgestellt, auch nicht ob die Änderung des Dispersitätsgrades der einzige Effekt der Erhitzung der Stärkelösung ist,[1]) oder ob nicht vielmehr die Dehydratation eine wesentlichere Rolle spielt.

Nach den Untersuchungen von Samec und seinen Mitarbeitern soll das Erhitzen von wäßrigen Stärkelösungen selbst unter Druck keineswegs immer eine Erhöhung des Dispersitätsgrades zur Folge haben.[2])

In diesem Zusammenhang kann ein Versuch von Harrison (a. a. O) erwähnt werden, welcher teils mit roher, teils mit gekochter Kartoffelstärke ausgeführt wurde: Harrison brachte 0,35 bis 4 g der Stärke (in Pulverform?) mit 100 ccm einer wäßrigen Jod-Jodkaliumlösung (enthaltend 0,02 Millimol Jod und 0,04 Millimol JK) in Berührung und schüttelte. Er schreibt: „Rohe Stärke absorbiert weniger Jod als gekochte Stärke . . ."

Versuch 2 a. Einfluß der Jodkonzentration der Benzollösung auf die Jodaufnahme der Stärkelösung.

0,98 prozentige Lösung von „löslicher Stärke".

10 ccm benzol. Jodlösung verbrauchten vor dem Rühren:

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ccm Thiosulfat . .	3,1	6,2	12,5	24,9	28,9	54,2	56,3	89,4	232,0
Thiosulfat-Titer 10^3			4,15		4,92	4,93	4,15		4,92

[1]) Unter dieser Voraussetzung wäre, wie Harrison erwähnt, der von Wo. Ostwald (Grundrisse der Kolloidchemie, Leipzig 1909) besprochene Fall realisiert, daß die größte Adsorption dann eintritt, wenn der Dispersitätsgrad einen mittleren Wert besitzt.

[2]) Samec u. v. Höfft, Kolloidchem. Beih. 6, 141 (1914.) — Siehe auch Samec und Jencic, Kolloidchem. Beih. 7 152 (1915). Vgl. hierzu aber auch die von H. Pringsheim gegebene Darstellung (Landw. Vers.-Station 84, 267) der Stärkedepolymerisation beim Erhitzen.

Digitized by Google

Nr.	g Jod in 100 ccm Benzol	ccm Thiosulfat zu 10 ccm Stärkelös.	Jod-Abnahme in g pro 100 ccm Benzollös.	g Jod pro g Stärke	g Jod Benzollös. / g Jod Stärkelös.
1	0,0163	0,8	0,0042	0,0043	2,9
2	0,0326	1,1	0,0058	0,0059	4,6
3	0,0652	2,3	0,0121	0,0123	4,4
4	0,1304	4,6	0,0242	0,0246	4,4
5	0,1806	4,8	0,0300	0,0306	5,0
6	0,2967	9,3	0,0490	0,0500	5,05
7	0,3387	8,3	0,0519	0,0530	5,53
8	0,5586	9,8	0,0612	0,0624	8,1
9	1,450	9,8	0,0612	0,0624	22,6

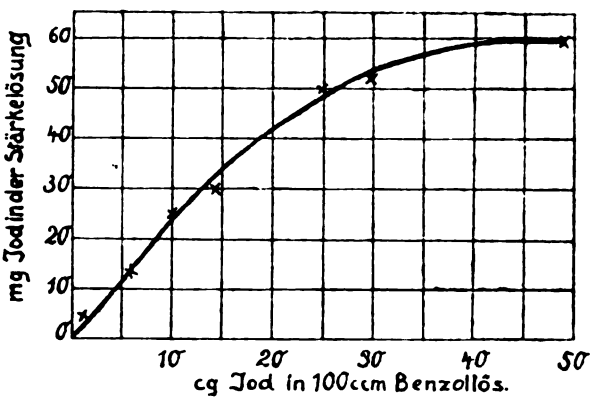


Fig. 2b.

Außer den Benzollösungen wurden jedesmal auch die Stärkelösungen titriert, wobei immer übereinstimmende Resultate erhalten wurden. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Menge Jod, welche von 1 g Stärke aufgenommen wird, wie zu erwarten ist, stark von der Jodkonzentration des Benzols abhängig. Die Fig. 2b zeigt, wie die aufgenommene Jodmenge mit der Jodkonzentration im Benzol steigt.

Versuch 2b. Ein ähnlicher Versuch wurde mit gewöhnlicher Kartoffelstärke und zwar mit einer 0,95pro-

Digitized by Google

zentigen Lösung derselben angestellt. Zur Titration von 10 ccm Jodlösung wurden verbraucht:

Versuch	1	2	3	4
ccm Thiosulfat . .	17,4	76,0	129,2	237,2
Thiosulfat-Titer 10^{-3}	5,20	4,88	5,20	4,88

Nr.	g Jod in 100 ccm Benzol	ccm Thiosulfat zu 100 ccm Stärkelösung	Jod-Abnahme in g pro 100 ccm Benzollös.	g Jod pro g Stärke	g Jod d. Benzollös. / g Jod d. Stärkelös.
1	0,115	3,2	0,0212	0,0223	4,4
2	0,471	9,2	0,0571	0,0601	7,1
3	0,855	14,7	0,0972	0,1021	7,8
4	1,470	15,2	0,0945	0,0996	14,55

Aus den Tabellen der Versuche 2a und 2b geht hervor, daß der Jodgehalt der Stärke zunächst nur wenig verändert wird, wenn die Jodkonzentration im Benzol über 0,5 Proz. steigt.

Wird aber der Jodgehalt im Benzol auf das etwa 10-fache erhöht, so steigt der Prozentgehalt des Jods in der Lösung der Kartoffelstärke bis auf 18,5 Proz. Aus diesen Ergebnissen haben wir geschlossen, daß die Aufnahme des Jods durch die Stärke in 2 Stufen erfolgt. Diese Annahme haben wir durch neue Versuche geprüft.

Versuch 3a. Lintners Stärke.

Nr.	g Jod in 100 ccm Benzol	ccm Thiosulfat zu 10 ccm Stärkelös.	g Jod pro g Stärke
1	1,27	19,0	0,077
2	2,08	19,5	0,079
3	2,30	18,9	0,076
4	5,36	36,1	0,148

Versuch 3b. Zu jeder Gleichgewichtsbestimmung wurden wieder angewandt:

100 ccm Stärkelösung = 0,90 g Stärke.
100 ccm Benzollösung mit wechselndem Jodgehalt.

Jedesmal wurde mit dem Motor 5 Stunden lang geschüttelt. Nachdem die beiden Schichten sich geschieden hatten, wurde in jeder der beiden Schichten das Jod mit Thiosulfatlösung (0,0037 n.) titriert.

Nr.	g Jod in 100 ccm Benzol	ccm Thiosulfat zu 100 ccm Stärkelös.	Jod-Abnahme in g pro 100 ccm Benzollös.	g Jod per g Stärke	g Jod Benzollös. / g Jod Stärkelös.
1	0,89	15,2 15,1	0,071	0,079	11,5
2	1,85	14,6 15,0	0,069	0,077	25,8
3	2,82	15,2 15,2	0,071	0,079	38,7
4	3,05	15,2 15,2	0,071	0,079	41,9
5	4,25	22,8 22,8	0,107	0,119	38,7
6	6,58	30,9 30,7	0,144	0,160	44,7
7	7,38	30,5 30,4	0,140	0,156	51,7

Der Zusammenhang zwischen der Jodkonzentration der Benzollösung und der Jodaufnahme der Stärke geht noch deutlicher aus der folgenden Figur 3 hervor.

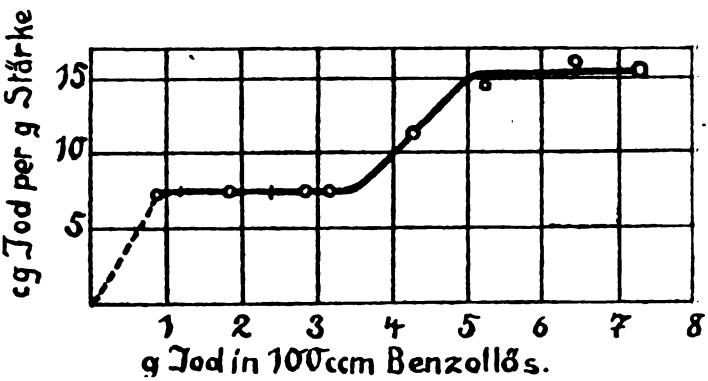


Fig. 3.

Der erste, gestrichelte Teil der Kurve ist nach den S. 12 angegebenen Zahlen eingezeichnet; ferner bedeuten:

\+ die Daten des Versuchs 3a, S. 13

0 „ „ „ „ 3b, S. 14

Unter unseren Versuchsbedingungen verlief die Aufnahme von Jod durch die Stärke in zwei Phasen: Bis zu

Digitized by Google

einer gewissen Konzentration des Jods im Benzol, mit anderen Worten bis zu einem gewissen Partialdruck des Jods, wird per g löslicher Stärke eine gewisse Menge Jod aufgenommen. Von diesem Partialdruck an steigt die aufgenommene Jodmenge schnell auf einen höheren, vom Zustand der Stärke abhängigen Betrag an.[1])

Zur Bestätigung des vorstehenden Ergebnisses wurde eine neue Versuchsserie angestellt, und zwar mit einer nach Lintner behandelten Kartoffelstärke, welche in zwei Konzentrationen

0,89 Proz. und 0,51 Proz.

nach einer Kochzeit von 45 Min. untersucht wurde.

Thiosulfatlösung 0,00295 n.

g Jod in 100 ccm Benzol	ccm Thiosulfat zu 10 ccm Stärke	Konz. der Stärkelös.	g Jod per g Stärke	Proz. Jod in der Jodstärke
1,31	17,2; 17,2; 16,9	0,89 Proz.	0,072	6,72
1,25	9,5; 9,6	0,51 „	0,070	6,60
2,05	9,5; 9,5	0,51 „	0,070	6,60
2,82	16,8; 16,5	0,89 „	0,069	6,57
4,6	31,0; 31,0	0,89 „	0,129	11,4
6,0	31,0; 31,0	0,89 „	0,129	11,4
7,5	31,5; 31,3	0,89 „	0,130	11,5
7,5	19,0;	0,51 „	0,136	11,8

Diese Versuchsreihe zeigt, daß die Menge Jod, welche von 1 g Lintnerstärke aufgenommen wird, unabhängig davon ist, ob die Stärkekonzentration 0,89 oder 0,51 Proz. beträgt.

Wie in den vorhergehenden Versuchsreihen zeigt sich auch hier deutlich, daß die Jodaufnahme in zwei Reaktionsstufen geschieht. Die absoluten Mengen Jod, welche in dieser Versuchsreihe aufgenommen wurden, sind etwas geringer als bei 3a und 3b, was wahrscheinlich auf der

[1]) Die Form der Kurve zeigt auch, daß es sich hier nicht um ein Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei Flüssigkeiten, sondern um die Aufnahme des Jods durch eine „feste" Phase handelt.

Digitized by Google

Anwendung einer anderen Lintnerstärke beruht. Die zu diesem Versuch angewandte Stärke war nämlich etwa doppelt so lange Zeit wie sonst in Berührung mit HCl gewesen, und der Befund, daß nun weniger Jod aufgenommen wurde, stimmt mit dem Resultat, daß lösliche Stärke weniger Jod aufnimmt als gewöhnliche Stärke, welche nicht mit Salzsäure behandelt ist. In der Versuchsreihe 4 ist offenbar die Stärke noch weitgehender verändert worden als in den vorhergehenden. Die Fig. 4 macht die Resultate anschaulich.

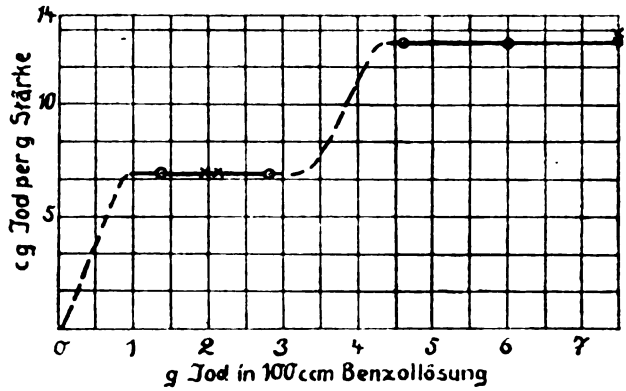


Fig. 4.

Noch größere Abweichungen hinsichtlich der absoluten Werte der aufgenommenen Jodmengen und der Kurvenform wurden bei einer Fortsetzung dieser Versuche mit Zulkowski-Stärke erhalten, worüber in einer folgenden Arbeit berichtet wird. Die Jodaufnahme wird also durch eine noch unbekannte Eigenschaft der Stärke erheblich beeinflußt.

Der nächste Fortschritt — und auch wohl der wesentlichste, welcher zur endgültigen Lösung des Jodstärkeproblems noch aussteht, erfordert die Kenntnis der *Komponenten der Stärke bzw. die Trennung der Amylose und des Amylopektins.*

Als Mylius seine sehr verdienstlichen Untersuchungen

Digitized by Google

anstellte, war die Stärkechemie noch so unentwickelt[1]), daß es natürlich erscheint, daß dieser Forscher sein Stärkematerial keiner weiteren Bearbeitung unterwarf. Auch jetzt ist es trotz der Bemühungen von Samec und seinen Mitarbeitern noch nicht gelungen, die Stärkebestandteile zu trennen. Auch die Elektrodesintegration hat bei der Kartoffelstärke nicht zu einer völligen Trennung der Stärkebestandteile geführt.[2]) Einstweilen ist also eine exakte Berechnung der Zusammensetzung der blauen Jodamylose noch nicht möglich.

Geht man davon aus, daß die lösliche Stärke rund 66 Proz. Amylose enthält, und nimmt man an, daß die Jodaufnahme durch die übrigen Stärkekomponenten verhältnismäßig gering ist, so würde man

$$(C_6H_{10}O_5)_{12}J_2 \text{ bzw. } (C_6H_{10}O_5)_{12}J_4 = (C_6H_{10}O_5)_6J_2$$

als wahrscheinlichste Formel für die Jodamylose aufstellen können.

Als wesentlichstes Ergebnis unserer Untersuchung betrachten wir unser in den Fig. 3 und 4 niedergelegtes experimentelles Resultat, daß das Jod von der löslichen Stärke unter gewissen Versuchsbedingungen in 2 Stufen aufgenommen wird. Die so hergestellten Jodstärken stellen sich also als Additionsverbindungen von bestimmtem, ziemlich hohem Joddissoziationsdruck dar. Sie entsprechen damit anderen bekannten Polyjodiden. Insbesondere sei hier auf die interessanten Versuche von Skrabal[3]) verwiesen.

---

[1]) Hier sei nur an die auch für die Beurteilung der blauen Jodstärke wesentlichen Resultate über den Aufbau der Stärke erinnert, welche man H. Pringsheim und seinen Mitarbeitern, [Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2533 (1912); **46**, 2959 (1913); **47**, 2565 (1914)] und neuerdings Karrer und seinen Mitarbeitern, [Helv. Chim. Acta **3**, 620 (1920); **4**, 185 (1921)] verdankt.

[2]) M. Samec u. Haerdtl, Kolloidchem. Beih. **12**, 281 (1920). Siehe auch Samec u. Mayer, ebenda **13**, 165 (1920).

[3]) Siehe besonders Skrabal u. Flach, Monatsh. f. Chemie **40**, 181 (1919); Tinkler, Journ. Chem. Soc. London **91**, 296 (1907). — Über die Beständigkeit anorganischer Polyjodide vgl. Kremann u. Schoulz, Monatsh. f. Chemie **33**, 735 (1912).

Digitized by Google

Was hier zunächst noch aussteht, ist die Ermittelung der absoluten Joddissoziationsdrucke.

Unser Befund ist nun mit dem von Mylius und von anderen Forschern keineswegs unvereinbar. Im Gegenteil ist zu erwarten, daß Polyjodide, wie diejenigen der Stärke, in Lösungen, welche HJ oder KJ enthalten, dasselbe bis zu einem gewissen Grade addieren. Man gelangt dann zu Verbindungen vom Typus $(C_6H_{10}O_5)_{6n}J_4.HJ$ mit einem Jodgehalt von 17,9 Proz. für $n = 3$.

Zur Lösung der Frage, ob HJ als notwendiger Bestandteil in die blaue Jodstärke eingeht, schien uns ihr Verhalten zu Silbersalzen und Quecksilbersalzen herangezogen werden zu können. Es war bereits bekannt, daß blaue Jodstärkelösung durch Silbernitratlösung entfärbt wird. Hierbei wird AgJ gebildet. Ist der Jodgehalt der Lösung groß, so tritt deutlich die gelbe Fällung von AgJ auf. Ist dagegen die Jodkonzentration klein, so bleibt die Fällung aus; das Silberjodid bleibt kolloidal gelöst, wobei die Stärke als Schutzkolloid wirkt.[1]) Es wurde zunächst geprüft, welche Mengen Silbersalz zur Entfärbung von Jodstärkelösung von bekanntem Jodgehalt erforderlich sind. Als Silbersalze wurden sowohl Silbernitrat als Silbersulfat verwendet.

5 ccm Stärkelös., 1,17 proz., geschüttelt mit Benzollös., enthaltend 98 g J per Liter	ccm Titrierflüssigkeit	g Jod in der Stärkelös.
Thiosulfatlös. 0,00407 n.	21,4	0,0111
$AgNO_3$-Lös. 0,00277 n.	31,4	0,0111
Ag_2SO_4-Lös. 0,00818 n.	11,3	0,0117

Aus der Tabelle geht hervor, daß das in der Lösung vorhandene Jod als Silbersalz ausgefällt wird, wenn die

[1]) In Stärkelösungen von höherer Viscosität beobachtet man, wenn die blaue Farbe zu verschwinden beginnt, eine Reihe von Übergangsfarben — grün, gelb, rot bis violett — unter starker Fluorescenz, eine Erscheinung, welche vermutlich mit Veränderung der Korngröße des ausgefällten Silberjodids in Zusammenhang steht.

Digitized by Google

Entfärbung eintritt. Wenn von vornherein ein Teil des Jods in Ionform vorhanden war, so dürfte dasselbe in erster Linie ausgefällt worden sein, und der Versuch scheint somit zu zeigen, daß Gegenwart von HJ für das Bestehen der blauen Jodstärke nicht notwendig ist, und daß die Farbe erst verschwindet, wenn alles Jod gefällt ist.

Ein ganz entsprechendes Ergebnis erhielten wir im folgenden Versuch:

5 ccm Stärkelös., 1,17 proz., gerührt mit Benzollös., enthaltend 13,1 g J per Liter	ccm Titrierflüssigkeit	g Jod in der Stärkelös.
Thiosulfatlös. 0,00407 n.	12,1	0,00625
$AgNO_3$-Lös. 0,00277 n.	17,3	0,00611

Die beschriebenen Versuche wurden noch dadurch ergänzt, daß das gesamte Jod in der im vorhergehenden Versuch gewonnenen Jodstärkelösung nach Verbrennung der Substanz untersucht wurde. Die Verbrennung wurde ausgeführt, indem 10 ccm der Jodstärkelösung mit Kalk versetzt wurden, wobei Entfärbung eintrat, hierauf eingedunstet und getrocknet, worauf die Kalkmethode in üblicher Weise zur Anwendung kam. Die ganze Masse wurde nach der Verbrennung in Wasser und Salpetersäure aufgenommen und ein aliquoter Teil der Lösung nach Volhard titriert. Nach jeder Verbrennung wurden doppelte Titrationen mit je $^1/_5$ der ganzen Lösung ausgeführt. Eine Kontrollbestimmung ohne Zusatz von jodhaltiger Substanz wurde mit der gleichen Silbernitratmenge vorgenommen.

Unter Berücksichtigung dieser Kontrollbestimmung wurde bei den Titrationen gefunden: 0,00246 g Jod. Für die ganze Lösung ergibt sich somit ein Jodgehalt von 0,0123 g.

Ergebnis: In 10 ccm Jodstärke (Stärkegehalt 1,17 g in 100 ccm wäßriger Lösung) wurde somit gefunden:

Digitized by Google

durch Thiosulfattitrierung	0,0125 g Jod
durch $AgNO_3$-Titrierung[1])	0,0122 g „
durch Verbrennung und Titration . .	0,0123 g „

Verhalten der Jodstärke zu Alkali und zu Jodkalium.

Die Jodstärke wird von Alkali entfärbt.[2]) Durch Titrierung wurde festgestellt, daß Entfärbung erst eintritt, wenn etwa 7 Mol. NaOH auf $^1/_2$ Mol. J_2 kommen. Die entfärbte Lösung ist dann stark alkalisch. Wird mit Säure zurücktitriert, so tritt die blaue Farbe wieder auf, jedoch nicht beim gleichen Verhältnis von NaOH zu J_2, wie oben gefunden, sondern wenn auf $^1/_2$ J_2 etwa 4 NaOH kommen. Die Acidität der Lösung bei der Entfärbung läßt sich elektrometrisch nur schwierig feststellen wegen der Anwesenheit von Jod und Jodat. Colorimetrisch ergibt sich, unter Anwendung von Thymolphthalein und Thymolsulfophthalein die Acidität der Entfärbung zu $p_H = 9$. Die Dissoziation der Stärke als Säure ist nach Messungen von Svanberg charakterisiert durch die Konstante (18°) $K_s = 6 \cdot 10^{-14}$.

Es ist bekannt, daß Lösungen von Jodstärke auch durch Zusatz von überschüssigem Jodkalium entfärbt werden. Dieser Umstand scheint — was bisher nicht hervorgehoben wurde — für die Auffassung zu sprechen, daß die blaue Jodstärke auch ohne Jodwasserstoffsäure bzw. ohne Jodid zustande kommt. Überschüssiges Jodkalium bindet das in der Lösung anwesende Jod stärker als die Amylose und entzieht derselben somit das zur Bildung von Jodstärke erforderliche Jod. Immerhin erscheinen uns weitere Versuche über die Bindung des Jodions an die blaue Jodstärke und über die Gleichge-

[1]) Berechnet unter Voraussetzung, daß hierbei alles Jod als AgJ gefällt wird.

[2]) Der Einfluß der Alkalinität auf die Entfärbung dürfte nicht mit der Salzbildung der Stärke bzw. der Jodstärke zusammenhängen, sondern mit der Reaktion zwischen NaOH und freiem Jod.

Digitized by Google

wichte im System Wasser, Amylose, Jod, Jodid notwendig und werden demnächst mitgeteilt werden.

Beziehung zwischen Blaufärbung und Konzentration jodaufnehmender Stärke.

1. Zusatz von Jod-Jodkaliumlösung. Bei diesen Versuchen wurde Jod in Form einer 0,00163 n. Jodlösung aus einer Mikrobürette zugesetzt, welche die zur Lösung des Jods notwendige Menge JK enthielt. Von den verschieden konzentrierten Stärkelösungen wurden stets 20 ccm angewandt. Zu diesen wurde die Jodlösung stets bis zum Auftreten einer deutlich blauen (bzw. roten usw.) Farbe zugesetzt; der Farbenton wurde jedenfalls stets so hell gewählt, daß ein Vergleich zwischen den einzelnen Proben möglich war. Die folgende Tabelle gibt die Resultate wieder.

Stärkesorte	Konz. d. Stärkelösung in Proz.	ccm Jodlösung	Menge Jod in mg	Farbe der Lösung
Kartoffel, gew.	0,25	0,50	0,099	blau
„ „	0,05	0,40	0,088	„
Lintner	1,00	0,45	0,093	violett
„	0,50	0,47	0,097	„
„	0,25	0,44	0,091	blau
„	0,10	0,52	0,103	„
„	0,05	0,46	0,095	„
„	0,02	0,45	0,093	„
„	0,01	0,45	0,093	„
„	0,005	0,55	0,110	„
„	0,0025	0,60	0,12	„
„	0,001	—	—	gelb
Reisstärke, gew.	0,32	0,54	0,108	gelbrot[1])
„ „	0,10	0,46	0,095	violett
„ „	0,05	0,44	0,091	blau
„ „	0,50	0,44	0,091	„

Die großen Unterschiede der obigen Stärkekonzentrationen üben offenbar so gut wie keinen Einfluß auf das Eintreten

[1]) Wurde nach Zusatz von 0,85 ccm violett.

Digitized by Google

der blauen Farbe aus. Ein solcher Einfluß wäre aber zu erwarten, wenn Jodwasserstoffsäure für die Bildung der blauen Jodstärke unbedingt erforderlich wäre.

Verschwinden der Färbbarkeit von Stärkelösungen durch Jod bei fortschreitender Hydrolyse durch HCl.[1])

Im Anschluß an obige Versuche wurde festgestellt, in welchem Stadium der durch Salzsäure hervorgerufenen Spaltung keine Blaufärbung durch Jod mehr eintritt. Temperatur der Hydrolyse 80°. Die Proben wurden mit je 1 ccm der mehr oder weniger verzuckerten Stärkelösungen unter Zusatz von 20 ccm Wasser ausgeführt.

Stärkelösung: 0,72 Proz. lösliche Stärke (Lintner).
Säurekonzentration: 0,11 n. HCl.

Dauer der Hydrolyse in Stunden	Zugesetzte ccm Jodlösung 0,0016 n.	Farbe
0	1,00	blau
2,45	1,22	„
4	1,96	blauviolett
5	3,3	rotviolett
7	ca. 5	rot
8	—	orange
10	—	gelb
12	—	schwach gelb } Jodfarbe
24	—	

Nach 10 Stunden, wo alle Stärke und so gut wie alle färbbaren Dextrine verschwunden sind, wurde eine größere Probe entnommen, in welcher die Glucose nach Bertrand bestimmt wurde.

5 ccm Stärkelösung . . . . . = 86 mg Stärke,
entsprechend bei totaler Spaltung = 40 mg Glucose;
gefunden . . . . . = 10,7 mg Glucose.

[1]) Siehe hierzu auch den Vergleich zwischen Farbenreaktion mit Jod und enzymatischer Verzuckerung bei Euler u. Svanberg, Zeitschrift f. physiol. Chem. 112, 193 (1921).

Digitized by Google

Nach Verbrauch der Stärke und so gut wie aller färbbaren Dextrine ist somit die Bildung von Glucose nur bis zu $^1/_4$ fortgeschritten. Wie wir gleich betonen wollen, gilt dies nur für die bei diesem Versuch gewählte Säurekonzentration. Das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten der Dextrin- und Stärkespaltungen scheint sich nämlich den Angaben der Literatur, so z. B. neueren Untersuchungen von Daish[1]) zufolge, je nach Art der Konzentration der katalysierenden Säure und je nach der Acidität (und außerdem je nach der Temperatur) nicht unerheblich zu ändern.

Anhang: Phosphorgehalt der Stärke.

In Rücksicht auf die sehr interessanten Befunde von Samec und seinen Mitarbeitern über den Zusammenhang zwischen Amylopektingehalt und Phosphorgehalt bei Stärkepräparaten[2]) haben wir PO_4-Bestimmungen in unseren Stärkepräparaten ausgeführt.[3])

Lintners Stärke: Bestimmung nach Woy gab 0.17 Proz. P, Mikrobestimmung gab 0,188 Proz. P.

Reisstärke: Drei Bestimmungen nach der Mikromethode von Svanberg, Sjöberg und Zimmerlund[4]) gaben folgende Resultate:

Analyse 1.

0,4793 g trockne Reisstärke.

Verbrannt mit 3 ccm konz. H_2SO_4 unter Zusatz von etwas $CuSO_4$.

Gefunden	0,700 mg N
entsprechend . . .	0,518 mg P
korrigiert	0,491 mg P

---

[1]) Daish, Journ. Chem. Soc. **105**, 2065 (1914).

[2]) Samec, Kolloidchem. Beih. **6**, 23 (1914).

[3]) Da die analysierten Stärkepräparate nicht dialysiert waren, geben die erhaltenen PO_4-Werte die Summe des freien und des „organischen" PO_4.

[4]) Svanberg, Sjöberg u. Zimmerlund, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi 8, Nr. 10 (1921).

Digitized by Google

Analyse 2.
0,5200 g der gleichen Stärke.

Gefunden	. . . .	0,725 mg N
entsprechend	. . .	0,537 mg P
korrigiert	. . . .	0,509 mg P

Analyse 1 ergab somit 0,102 Proz. P
Analyse 2 „ „ 0,098 Proz. P

Mittel 0,100 Proz. P
= 0,306 Proz. PO_4 = 0,229 Proz. P_2O_5.

Diese Werte sind bedeutend größer als diejenigen, welche Samec und Haerdtl für Amylopektin angaben.

Jedenfalls enthält nach unseren Versuchen die nach Lintner bereitete „lösliche" Kartoffelstärke bedeutend mehr Phosphat als die Reisstärke. Wir können damit die von Samec und Haerdtl[1]) gewonnenen Ergebnisse bestätigen.

Samec und Haerdtl vermuten, auf Grund der PO_4-Analysen, daß Kartoffelstärke reicher an Amylopektin ist als Reisstärke. Einstweilen möchten wir in dieser Hinsicht noch keine Ansicht äußern, da, wie erwähnt, unsere Präparate auch anorganisches Phosphat enthalten haben dürften.

Zusammenfassung.

Als wesentlichstes Resultat betrachten wir die Figg. 3 und 4, welche die Aufnahme des Jods aus Benzollösungen verschiedener Konzentration darstellen (vgl. S. 14 und 16). Dieselben zeigen die stufenweise Bildung zweier definierter Jodverbindungen an, welche unter bestimmten Joddissoziationsdrucken beständig sind. Hiernach dürfte sich die Aufnahme des Jods durch Stärkepräparate nicht als Adsorptionsvorgang oder Bildung einer Jodlösung in Stärke beschreiben lassen.

[1]) Samec u. Haerdtl, Kolloidchem. Beih. 12. 295 (1920).

Digitized by Google

Isomerieverhältnisse in der Glutaconsäurereihe;

von *Franz Feist.*

Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 9. Juli 1921.)

Seit meinen letzten Veröffentlichungen[1]) haben die Untersuchungen im Gebiet der Glutaconsäure und Alkylglutaconsäuren, wenn auch mit längeren Unterbrechungen in der Kriegszeit, nicht geruht. Außer durch die hiesigen Arbeiten ist besonders von J. F. Thorpe und seinen Mitarbeitern[2]) sehr viel wertvolles experimentelles Material beigesteuert worden. Über die Isomerieverhältnisse jener Säuren haben Thorpe und ich ganz verschiedene Ansichten. Der Zweck vorliegender Arbeiten ist, zu zeigen, daß Thorpes Auffassung abzulehnen ist.

Das Material, worauf er sich stützt, und seine darangeknüpften Theorien lassen sich in folgenden Sätzen kurz zusammenfassen:

1. Es gibt nur eine Glutaconsäure, dagegen sind ihre Monoanilidosäuren $COOH.(C_3H_4).CO.NH.C_6H_5$ und ähnlich gebaute Derivate in zwei isomeren Formen (cis und trans) bekannt.

2. Bei Substitution eines Wasserstoffatoms der Glutaconsäure in α- oder γ-Stellung durch dasselbe Alkyl entstehen identische Alkylglutaconsäuren. Die α- und γ-Stellungen sind also gleichartig: Glutaconsäure enthält ein „labiles" oder „mobiles" Wasserstoffatom und besitzt eine symmetrische Konstitution (I).

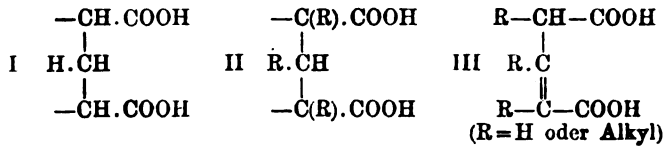
3. Nur die α,α-Dialkylglutaconsäuren existieren in geometrisch-isomeren Modifikationen, dagegen sind die

[1]) Diese Annalen **345**, 60 (1906); **370**, 41 (1909).

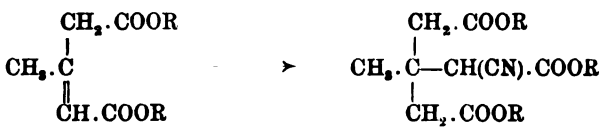
[2]) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **87**, 1669, 1685, 1702 (1905). Thole u. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **99**, 2183, 2187, 2208 (1911). Bland u. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **101**, 856, 871, 1490, 1557, 1739 (1912).

Digitized by Google

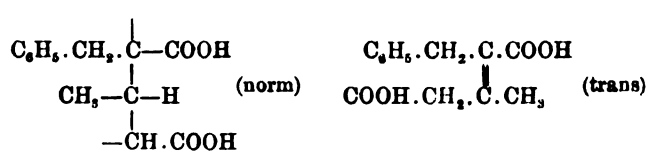
Isomerenpaare derjenigen Alkylglutaconsäuren, in deren Molekül noch ein mobiles Wasserstoffatom vorhanden ist, *konstitutiv* verschieden. Die jeweils höher schmelzende, säurestabile Modifikation, die sogenannte „normale" Form, hat, wie die Glutaconsäure selbst, symmetrische Konstitution mit freien, starren Valenzen an dem α- und γ-Kohlenstoffatom (II); sie sei — sagt Thorpe — der Isophthalsäure vergleichbar und wie diese nicht optisch spaltbar. Die niedriger schmelzende, alkalistabile, isomere Form enthält dagegen eine Doppelbindung (III).



4. Einen Beweis für die konstitutive Verschiedenheit der „normalen" und „labilen" Formen erblickt Thorpe in der Tatsache, daß die Ester normaler Säuren Natrium-Cyanessigster nicht anzulagern vermögen, die isomeren labilen (cis) Formen dagegen bis zu 60%, z. B.

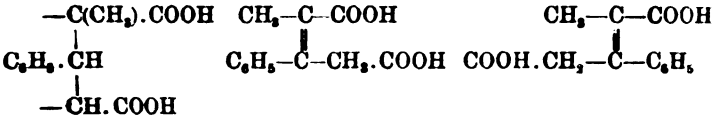


5. Beide konstitutiv verschiedenen Modifikationen (II u. III) hält Thorpe für cis-Dicarbonsäuren, da beide durch Acetylchlorid in dasselbe Anhydrid überführbar sind. Außerdem fand er, daß die normale und die labile α,γ-Dimethylglutaconsäure durch Reduktion beide dieselbe cis-Dimethylglutarsäure liefern. — Nur die α-Benzyl-β-methylglutaconsäure existiere außer in „normaler" in einer *trans*-Form:



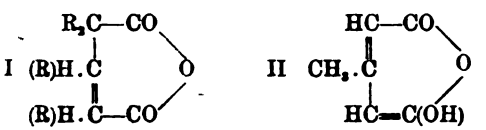
Digitized by Google

letztere schwer, erstere ziemlich leicht anhydrisierbar. Diese trans-Form sei hier existenzfähig, weil das schwere Benzyl und die β-ständige Methylgruppe diese Konfiguration begünstigen. Bei den übrigen Alkylglutaconsäuren mit labilem Wasserstoffatom führten Umlagerungen der labilen Form, die die trans-Form ergeben sollten, durch das Stadium der normalen Form hindurch und blieben dort stehen. — Nur in einem einzigen, später ausführlich zu besprechenden Falle behauptet Thorpe alle *drei* nach seiner Theorie möglichen Isomere aufgefunden zu haben; die β-Phenyl-α-methylglutaconsäure existiere als



norm. cis-Säure Smp. 120° | lab. cis-Säure Smp. 108° | lab. trans-Säure Smp. 155°

6. α,α-Dialkylglutaconsäuren liefern normale Anhydride (I), die Anhydride von Säuren mit labilem Wasser-



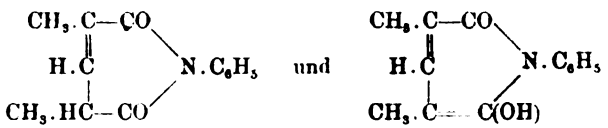
stoffatom gehen beim Destillieren in isomere Hydroxyanhydride (II), einbasisch titrierbare Säuren mit roter Eisenchloridreaktion, über; diese entstehen oft auch direkt aus der Säure mit überschüssigem Acetychlorid bei höherer Temperatur. Glutaconsäure und ihre β-Alkylhomologen bilden überhaupt nur Oxyanhydride. Ebenso wird die Bildung von Oxyanhydriden durch Alkylgruppen in α-Stellung begünstigt und zwar je mehr, je schwerer das Alkyl ist. Um so beständiger ist dann auch das Hydroxyanhydrid. Auf der anderen Seite geben α,γ-Dimethylglutaconsäuren vorzugsweise normales Anhydrid.

7. Die beständigsten Hydroxyanhydride (z. B. das der β-Methylglutaconsäure) werden aus neutralisierter Lösung durch Säuren unverändert gefällt; mit *konzentriertem* über-

Digitized by Google

schüssigem Alkali oder in Gegenwart von Casein[1]) liefern sie cis-Säure (oder wenn diese als zu labil nicht existenzfähig, ist wie z. B. bei β-Phenylglutaconsäure, so bildet sich das Anhydrid zurück); mit verdünntem Alkali entsteht die „normale“ Säure.

Diese Tatsachen, die sich analog bei der Bildung der Anile und Hydroxyanile, z. B.



beobachten lassen, erklärt Thorpe damit, daß β-ständige Alkyle, wie auch α-ständige von hohem Molekulargewicht, das labile Wasserstoffatom aus der Dreikohlenstoffkette (zwischen den Carboxylen) „hinausschnellen“ in das Carboxyl (bei Ringbildung), während zwei Methylgruppen in α- und γ-Stellung der Rückkehr desselben in die Dreikohlenstoffkette unter Bildung der normalen Säure weniger Widerstand leisten.

Soweit das wichtigste Tatsachenmaterial und die Schlüsse, die Thorpe daran knüpft. Während Thorpe also den Isomerenpaaren alkylierter Glutaconsäuren verschiedene Konstitution zuschreibt und besonders den stabileren „normalen“ Formen die ungewöhnliche Formel mit zwei freien Vollvalenzen zuteilt, bin ich nach wie vor der Überzeugung, daß bei den Glutaconsäuren genau wie bei Fumar- und Maleinsäure *geometrische* (cis-trans) Isomerie besteht, und daß die Unterschiede im Verhalten gegenüber den in der Fumarsäurereihe bestehenden Verhältnissen graduelle, nicht prinzipielle sind.

Wie hier die Dinge liegen, wird durch folgende Betrachtungen verständlich werden.

Glutaconsäure nimmt eine eigenartige Mittelstellung zwischen Fumar(Malein)säure einerseits und Muconsäure

[1]) **Feist, diese Annalen 370, 51 (1909).**

Digitized by Google

andrerseits ein. In diesen letzteren Säuren besteht eine fortlaufende Reihe konjugierter Doppelbindungen,

$$\begin{array}{ll} HC—C=O(OH) & HC=CH—C=O(OH) \\ \| & | \\ HC—C=O(OH) & HC=CH—C=O(OH) \end{array},$$

welche nun in der Glutaconsäure durch ein eingeschobenes CH_2 gestört ist: $(OH)O=C—CH=CH—CH_2—C=O(OH)$. In einem System konjugierter Doppelbindungen ist, nach Thiele, ein erhöhter Ausgleich von Restaffinitätsbeträgen (Partialvalenzen) anzunehmen und es ist daher folgerichtig zu schließen, daß sich dieser Zustand soweit irgend möglich einzustellen suchen wird.[1]) Demnach wird sich im Glutaconsäuremolekül eine Rivalität der beiden Carboxylgruppen mit ihrer C=O-Doppelbindung in bezug auf den Affinitätsausgleich in der Dreikohlenstoffkette herausbilden, also gewissermaßen eine Anziehung jeder der Carboxylgruppen auf die Doppelbindung in der zwischenliegenden Kette. Dadurch wird die Oscillation des „mobilen" Wasserstoffatoms in der Kette, somit der dauernde Wechsel der Phasen

$$(OH)O=C.CH_2.CH=CH.C=O(OH)$$
$$\alpha \quad \beta \quad \gamma$$

und

$$(OH)O=C—CH=CH.CH_2.C=O(OH)$$
$$\alpha \quad \beta \quad \gamma$$

und die Gleichwertigkeit der α- mit der γ-Stellung (bei Monoalkylierung) bewirkt und erklärlich. Ebenso ist es verständlich — mit Rücksicht auf die freie Drehbarkeit eines einfach gebundenen C—C-Systems (hier der $CH_2.COOH$-Gruppe) —, daß sich beim Durchlaufen der Phasen

$$\begin{array}{ll} H—C—COOH & H—CH—COOH \\ \| & | \\ H—C—CH_2.COOH & H—C=CH.COH \\ COOH—CH—H & COOH—C—H \\ | & \| \\ H—C=CH.COOH & H—C—CH_2.COOH \end{array}$$

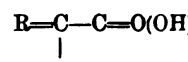
(Drehung →)

[1]) z. B. geht die symmetrisch gebaute labile Dihydromuconsäure $COOH.CH_2.CH=CH.CH_2.COOH$ (Smp. 195°) in die stabile $COOH.CH_2.CH_2.CH=CH.COOH$ (Smp. 163—164°) über.

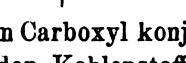
Digitized by Google

sehr rasch vorzugsweise oder ausschließlich die stabilere trans-Modifikation bilden wird, weshalb Glutaconsäure nur in einer Form existenzfähig sein wird.

Bei den *Homologen* der angeführten ungesättigten zweibasischen Säuren wird durch den Eintritt des Alkyls der Einfluß der C=O-Doppelbindung der Carboxylgruppen auf die Valenzverteilung in der zwischenliegenden Kohlenstoffkette (d. h. auf die Einstellung der konjugierten Doppelbindung) beeinträchtigt und zwar in dem Sinne, daß die dem eingetretenen Alkyl *nächststehende* Carboxylgruppe bevorzugt wird, sei es, daß sich nun entweder eine konjugierte Doppelbindung mit Hilfe dieser Carboxylgruppe und dem Alkyl selbst herausbildet



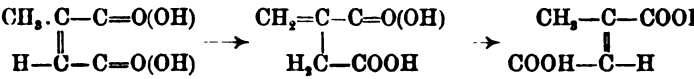
oder daß sich die zum Carboxyl konjugierte Doppelbindung an dem alkyltragenden Kohlenstoffatom einstellt



Je schwerer das Alkyl ist, um so größer ist diese Wirkung, denn um so mehr Bindungsaffinität beansprucht es von dem Kohlenstoffatom, an dem es haftet, so daß dieses mit seinem Nachbar nur noch in Doppel-(Lücken-)bindung stehen kann.

Fälle der ersten Art sind schon bei den alkylierten Fumar- und Maleinsäuren zu beobachten:

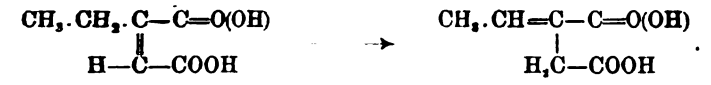
Citraconsäure geht (beim Kochen mit Natronlauge oder mit Wasser bei 120—160°) in Itaconsäure, diese (mit Wasser bei 180—200°) in Mesaconsäure über.



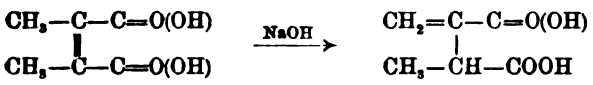
Hier macht sich also die Wirkung des entfernteren Carboxyls im letzten Stadium noch geltend; wird aber das Alkyl schwerer, wie in der Methylcitraconsäure (= Äthylmaleinsäure), so sehen wir, daß die Umlagerung bei der Methylitaconsäure (= Äthylidenbernsteinsäure)

Digitized by Google

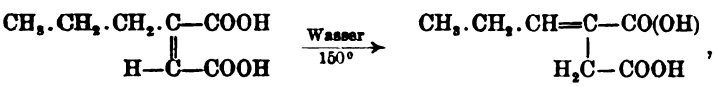
stehen bleibt und *nicht* zur Äthylfumarsäure weiterführt:



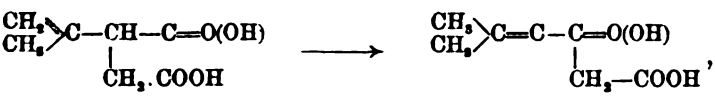
Ganz das Gleiche gilt für die Pyrocinchonsäure



und die Äthylcitraconsäure



ferner geht Dimethylaticonsäure beim Kochen mit verdünnter Natronlauge leicht in Teraconsäure über:



während die Rückumwandlung nur schwierig durch langes Kochen mit 20 prozentiger Natronlauge bewirkt werden kann.

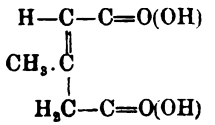
Sind die beiden Carboxylgruppen durch *drei* Kohlenstoffatome getrennt, also weiter voneinander entfernt, so wird die Alkylwirkung noch viel deutlicher. So ist zunächst nicht bekannt, daß Methylenglutarsäure (I) in Methylglutaconsäure (II) überführbar ist:

Die „Anziehung" der „Seitenkette" ist also größer als die des ferneren Carboxyls.

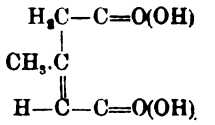
Bei den *alkylierten Glutaconsäuren* tritt häufiger der Einfluß zweiter Art sehr deutlich hervor, nämlich daß das alkyltragende Kohlenstoffatom an der konjugierten Doppelbindung beteiligt ist, somit das Alkyl gewissermaßen die Doppelbindung in der Dreikohlenstoffkette in seine Nähe zieht und sie dort festlegt. Steht das Alkyl

Digitized by Google

in der β-Stellung, so kann es sich allerdings in dieser Beziehung nicht geltend machen, da



und



identisch sind. Wohl aber zeigt sich die Stabilisierung darin, daß diese β-Alkylglutaconsäuren meistens in zwei isomeren Formen (cis und trans) auftreten.[1])

α-(= γ)-alkylierte Glutaconsäuren haben jedoch stets die Doppelbindung am alkylierten Kohlenstoffatom, mithin die Konstitution $COOH.CH_2.CH{=}C(R){-}C{=}O(OH)$, wie sich aus Oxydationsversuchen[2]) und ihrer Nichtspaltbarkeit in optische Antipoden ergibt. In ihren *Estern* ist die orientierende Wirkung der Alkylgruppe insoweit abgeschwächt, als diese sich (bei der Ozonidspaltung) als desmotrope Gemische von

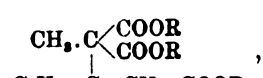
$$COOR.CH_2.CH{=}C(R).COOR$$

und weniger

$$COOR.CH{=}CH{-}CH(R).COOR$$

erweisen.

In ausgezeichneter Weise sind die hier entwickelten Ansichten durch die nachstehend beschriebenen Untersuchungen über die Phenylmethylglutaconsäuren bestätigt worden. Die durch Methylieren des Natriumphenylcarboxyglutaconsäureesters (aufgebaut aus Phenylpropiolsäureester und Natriummalonsäureester) entstehenden zwei geometrisch-isomeren Methylphenylcarboxyglutaconsäureester besitzen — gemäß dem Zerfall ihrer Ozonide — die Konstitution



---

[1]) Über die nur in einer Form bekannte β-Phenylglutaconsäure vgl. Feist u. Pomme, diese Annalen 370, 51, 53, 76 (1909); Bland u. Thorpe, Journ. Chem. Soc. 101, 861 (1912).

[2]) Thole u. Thorpe, Journ. Chem. Soc. 99, 2224, 2231 (1911).

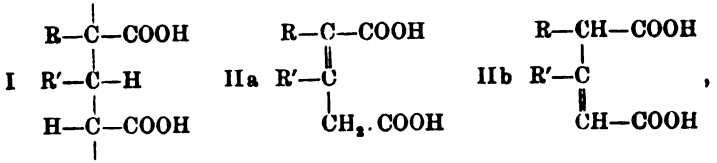
Digitized by Google

d. h. die Methylgruppe sitzt am Malonsäurerest. Sie werden durch Hydrolyse aber in zwei stereoisomere Methylphenylglutaconsäuren mit der Konstitution

$$\begin{array}{l} CH_3.C{-}COOH \\ \quad\quad\quad\

Diese Hypothese läßt also keinen Raum für die Konstitutionsmöglichkeit einer Säure, die nach dem Thorpeschen „normalen“ Typus gebaut ist. Es handelt sich demnach jetzt um die *experimentelle Entscheidung* zwischen Thorpes und meinen Ansichten. Hierzu bieten sich verschiedene Wege. Die praktisch gangbarsten sind die beiden zunächst angegebenen:

1. α,β-Dialkylglutaconsäuren besitzen nach Thorpe in der „normalen“ Modifikation die Konstitution I., in der „labilen“ Modifikation die Konstitution IIa, neben welcher, bei anderer Lage der Doppelbindung, die Konstitution IIb in Betracht kommt,



dagegen haben — nach Feist — die zwei Isomeren die cis- und trans-Konfiguration der Konstitutionsformel IIa, neben welcher als weniger begünstigt noch IIb in Frage kommt. — Sowohl die normale Formel I als die Formel IIb enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom[1]), während solches der Formel IIa fehlt, so daß optische Spaltversuche mit negativem Resultat sowohl zur Ablehnung der „normalen“ Formel als zur Entscheidung über die Lage der Doppelbindung (gemäß IIa) führen müssen. Versuche, die daraufhin sowohl mit den Strychnin- und Brucin-Salzen der „normalen“ α-Äthyl-β-methylglutaconsäure und mit den Chinin-, Brucin- und Cinchoninsalzen der cis- (norm.) und trans-β-Phenyl-γ-methylglutaconsäure angestellt wurden, zeigten, daß sie sämtlich nicht spaltbar sind.

2. Wie sich Säuren der „normalen“ Form gegen Ozon verhalten, war nicht vorauszusehen, doch müssen sie bei der Spaltung ihrer Ozonisierungsprodukte durch

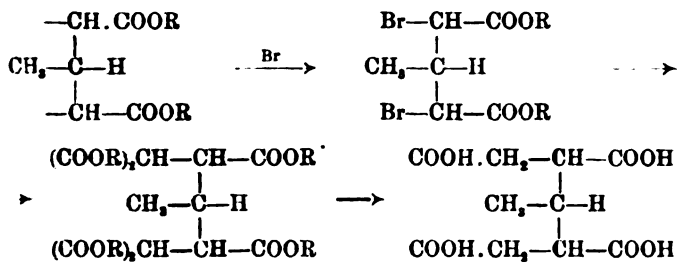
[1]) In den Formeln fettgedruckt.

Digitized by Google

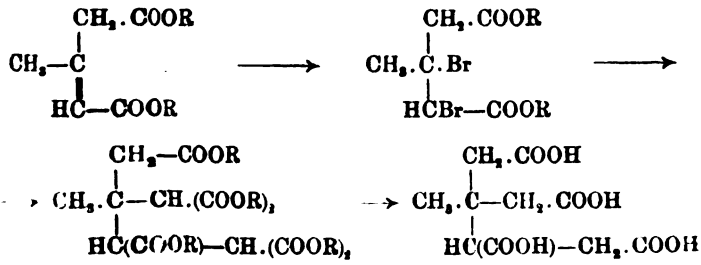
Wasser andersartige Spaltprodukte geben als die Ozonide der Säuren mit Äthylenbindung. Geometrisch Isomere müssen andrerseits *gleiche* Spaltungsprodukte liefern, deren Natur zugleich über die Lage der Doppelbindung Aufschluß gibt.

Die Ergebnisse dieser Methode 2 müssen sich mit denen der erstgenannten Methode decken und, wie vorausbemerkt sei und im experimentellen Teil dargelegt wird, führten sie übereinstimmend zur Bestätigung der geometrischen Isomerie der Säuren im Sinne der Formelbilder IIa.

3. Umständlicher wäre der Entscheid theoretisch auch auf dem Wege zu erbringen, daß man die Dibromadditionsprodukte von β-Alkylglutaconsäuren mit Natriummalonsäureester umsetzt und die Produkte verseift. Es müßte dann aus einer normalen Säure nach Thorpe, entsprechend dem Schema



eine Säure mit zwei gleichsubstituierten asymmetrischen und einem pseudoasymmetrischen Kohlenstoffsystem (Pentit-Typus) entstehen, während der Ester der „labilen" Säure nach dem Schema



Digitized by Google

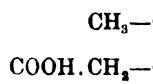
zu einer Tetracarbonsäure mit zwei verschieden substituierten asymmetrischen Kohlenstoffatomen führt. Im ersten Fall wären also drei, im letzten zwei optisch-inaktive Produkte zu erwarten. Die Durchführung dieser Versuchsreihe scheitert jedoch einmal an der schwierigen Bromaddition dieser ungesättigten Säuren und vor allem, weil die Dibromide nicht in gewünschter Weise mit Natrium-Malonester reagieren (letzterer vielmehr in Äthanetracarbonsäureester umgewandelt wird, wie so häufig durch 1,2-Dibromverbindungen).

Haben die angewandten Methoden, wie erwähnt, zur Verwerfung der Thorpeschen Formelbilder für die „normalen" Säuren geführt, so bleibt jetzt nur noch die Untersuchung und Kritik der von Thorpe beschriebenen *drei* isomeren β-Phenyl-α-(oder γ-)methylglutaconsäuren[1]) übrig. Wie eingangs angegeben, entstehen durch Methylieren des Natrium-β-phenylcarboxyglutaconsäureesters zwei geometrisch isomere Methylphenylcarboxyglutaconsäureester, trennbar durch Ligroin, welche nach Thorpe die Konstitution

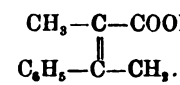
$$(COOC_2H_5)_2.CH—C(C_6H_5)=C(CH_3).COOC_2H_5$$

besitzen sollen (vgl. die II. Abhandlung). Der in Ligroin schwerlösliche trans-Ester (Schmelzp. 50°) liefert bei vorsichtiger Verseifung mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis die trans-β-Phenylmethylglutaconsäure (I) — Schmelzp. 155° — welche sich bei Alkaliüberschuß aber leicht in die cis-Säure (II) — Schmelzp. 108° — verwandelt. Aus dem flüssigen cis-Tricarbonsäureester erhielt Thorpe durch Hydrolyse ein Gemenge der cis-Säure mit normaler Säure (III) — Schmelzp. 120° —

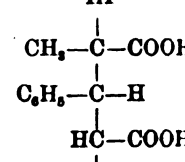
I



II



III



[1]) Journ. Chem. Soc. **103**, 1571 (1913).

Digitized by Google

Acetylchlorid verwandelt die trans-Säure nur schwierig bei höherer Temperatur in das Hydroxyanhydrid, die beiden andern Säuren dagegen sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die drei Säuren unterscheiden sich nach Thorpe durch die Löslichkeit ihrer Bariumsalze; das der trans-Säure ist leicht löslich, das der normalen Säure sei schwer löslich in der Hitze, löslich dagegen in kaltem Wasser, während das cis-Salz auch in kaltem Wasser schwerlöslich sei.

Unsere wiederholten Untersuchungen stimmen mit Thorpes Angaben nicht überein, sondern zeigten, daß Phenylmethylglutaconsäure nur in *zwei* Modifikationen existiert, der trans-Säure (Schmelzp. 155°) mit den von Thorpe angegebenen Eigenschaften und einer nur wenige Grade tieferschmelzenden cis-Säure (Schmelzp. 151°), deren Bariumsalz in heißem Wasser schwerlöslich ist, sich aber beim Schütteln mit der 25 fachen Menge kalten Wassers vollständig löst. Die Thorpeschen Säuren vom Schmelzp. 120° und 108° sind unreine — vielleicht noch etwas trans-Säure enthaltende — Präparate identischer Natur, die in reinem Zustande bei 151° schmelzen. Wir haben nur selten Krystallisationen mit solch niederen Schmelzpunkten beobachtet, haben aber festgestellt, daß ad hoc hergestellte Gemenge von trans- und cis-Säure Schmelzpunktsdepressionen bis zu 110° hinab zeigten. Somit ist auch diese Stütze der Thorpeschen Theorie beseitigt.

Den in den folgenden Abhandlungen niedergelegten Versuchsergebnissen seien, um Wiederholungen zu vermeiden, folgende allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt.

Bekanntlich ist in den Alkylglutaconsäuren das Additionsvermögen der Äthylendoppelbindung gegenüber Brom, Wasserstoff und andern Agenzien (Cyanessigester) je nach Natur und Bindungsort der Alkyle und sterischer Konfiguration der Säure in weiten Grenzen variabel, ist aber wesentlich geringer als das der Doppelbindung in

Digitized by Google

der Maleinsäuregruppe. Gegenüber Ozon gilt gleiches, so daß mit sogenanntem (mit Alkali gewaschenen) Schwachozon die Einwirkung sehr langsam verläuft und man vielfach zu Starkozon greifen muß.[1]) Dies erzeugt häufig Perozonide. Es kommt hinzu, daß der Endpunkt der Ozonaddition durch die üblichen Mittel (Brom-Eisessig, Permanganat) nicht in allen Fällen festgestellt werden kann, weil einmal, wie oben erwähnt, die ungesättigten Alkylglutaconsäuren Brom nicht rasch entfärben und weil zweitens die Ozonide bzw. ihre Spaltprodukte Permanganat selbst reduzieren. So kommt es, daß die Ozonisierung leicht zu weit geht und man bei nachfolgender Spaltung der Ozonide mit Wasser nicht die primären Spaltprodukte findet. Bei Ozonisierung *freier* Alkylglutaconsäuren sind die zu erwartenden primären Spaltprodukte an sich schon meist recht veränderliche Substanzen wie Alkylacetessigsäuren, Benzoylessigsäure, Glyoxylsäure, Benztraubensäure), welche durch das nebenher entstehende Wasserstoffsuperoxyd leicht gespalten oder weiteroxydiert werden (z. B. zu Oxalsäure). Wir haben daher vorzugsweise die *Ester* der Säuren ozonisiert und bessere Resultate damit erzielt, haben dabei aber gefunden, daß sie in zwei Richtungen zerfallen, da sie Gemenge desmotroper Formen sind, die sich durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden.

Zeitlich zuerst haben wir, um die Methode auszuprobieren, die leichtzugängliche β-Methylglutaconsäure und ihren Ester ozonisiert, obwohl hierbei die Spaltprodukte von vornherein eindeutig sind:

$$\begin{array}{l} H-C-COOR \\ \| \\ CH_3-C-CH_2.COOR \end{array} \dashrightarrow \begin{array}{l} HCO.COOR \\ + \\ CH_2CO-CH_2.COOR \end{array}$$

[1]) Während z. B. cis- und ebenso trans-β-Methylglutaconsäureester $1^1/_2$stündige Behandlung mit Schwachozon pro Gramm erfordern, erfordert cis-α,β-Dimethylglutaconester 2—3 Stunden Schwachozonbehandlung, die entsprechende trans-Verbindung 5 Stunden Starkozon per Gramm. cis-und trans Phenylmethylglutaconsäureester mußten sogar 15 bzw. 6 Stunden der Wirkung von Starkozon ausgesetzt werden, um völlige Sättigung zu erzielen.

Digitized by Google

Außerdem wurden untersucht cis-(norm.) und trans-Form von α,β-Dimethyl-, α-Methyl-β-phenylglutaconsäure und von Phenylmethylcarboxyglutaconsäure(estern). Die Ozonide einiger der benutzten Ester krystallisierten beim Einleiten des Ozons aus, meist aber hinterblieben sie beim Verdunsten des Lösungsmittels in vacuo bei 20° als klare, dickölige, farblose Flüssigkeiten. Keins dieser Ozonide war explosiv, sie waren z. T. recht beständig und gaben erst bei höherer Temperatur (über 150°) stürmisch Sauerstoff ab, wobei in einigen Fällen der Ausgangsester zurückblieb, ein neuer Beweis für die geringe Haftfestigkeit von Addenden an der Äthylenlücke bei bestimmten Gliedern der Glutaconsäurereihe.

Die *Spaltung der Ozonide durch Wasser* in Ketonsäureester bzw. deren Zerfallprodukte geht verschieden leicht. Mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad mit 100 ccm Wasser pro $^1/_{20}$ Mol. Ozonid führt stets zum Ziel. Da aber die erzeugten Ketonsäureester hierbei mehr oder weniger leicht spalten, ist es in vielen Fällen vorzuziehen, das Ozonid mit der gleichen Menge kalten Wassers maschinell zu schütteln, was allerdings manchmal längere Zeit erfordert. Trotzdem konnte meistens die Entwicklung von Kohlensäure hierbei durch vorgelegtes Barytwasser nachgewiesen werden.

Die *Verarbeitung der Spaltprodukte* wurde anfänglich nach der Harriesschen Methode gehandhabt, indem die sauren Produkte durch Zusatz von Calciumcarbonat, seltener Bariumcarbonat, gebunden und die neutralen Produkte dann mit Äther ausgeschüttelt wurden. Die unlöslichen Kalksalze (nebst $CaCO_3$-Überschuß) wurden abgesaugt. Das Filtrat, die löslichen Kalksalze gebildeter Säuren enthaltend, wurde in vacuo bei 30—35° eingedampft, der Rückstand gewogen, der Ca-Gehalt bestimmt und die Salze mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt. Die freien Säuren wurden durch Wasserdampfdestillation in flüchtige und nichtflüchtige geschieden und identifiziert. Es zeigte sich, daß bei dieser Art der Be-

Digitized by Google

handlung (mit $CaCO_3$) die Spaltprodukte litten und die Trennung stark saurer Ketonester von freien Säuren erschwert war. Wir haben daher späterhin statt mit Calciumcarbonat mit Natriumbicarbonat vorsichtig in der Kälte neutralisiert, um die Ketonsäureester zu schonen und deren Salzbildung zu vermeiden. Diese „neutralen Verbindungen" wurden in Äther aufgenommen und dann fraktioniert. Zur Trennung der als Natriumsalze vorhandenen *Säuren* war es von Vorteil, sie sukzessive durch portionsweisen Zusatz der auf den Natriumgehalt berechneten Schwefelsäuremenge freizumachen und zugleich im Wasserdampfstrom überzutreiben, soweit sie flüchtig sind. So wird z. B. die schwächere Propionsäure eher in Freiheit gesetzt und übergetrieben als die stärkere Essigsäure.

Meinen ehemaligen Privatassistenten, den Herren Dr. O. Lichtenberg und Dr. Ebel, welche mich bei einem Teil der vorliegenden Arbeiten unterstützt haben, möchte ich hier nochmals meinen besten Dank sagen.

Über β-Phenyl-α-methylcarboxyglutaconsäureester und die Isomerie der Phenylglutaconsäuren.

von *Franz Feist*
(gemeinsam mit *Paul Karl Breuer* und *Bernh. Lubricht*).

Phenylpropiolsäureester und Natrium-Malonsäureester vereinigen sich unter Benzin (Siedep. 70—80°)[1]) zu dem gelben Natriumsalz des Phenylcarboxyglutaconsäureesters, welches, nach Waschen mit Äther, in absolut alkoholischer

[1]) Michael, Journ. prakt. Chem. **49**, 22 (1894); Thorpe u. Wood, Journ. Chem. Soc. **103**, 1574 (1913).

Digitized by Google

Lösung mit überschüssigem (3facher Menge der theoret. berechneten) Jodmethyl 3—4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, in ein Gemisch zweier isomerer Methylphenylcarboxyglutaconsäuretriäthylester umgewandelt wird. Das wie üblich isolierte Estergemisch wurde zur Sicherheit analysiert:

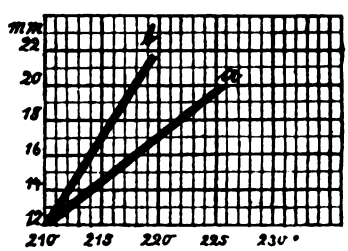
0,2653 g gaben 0,6385 CO_2 und 0,1585 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{24}O_6$	Gef.
C	65,49	65,64
H	6,95	6,69

und gab die Siedepunkte der Kurve *a* in nachstehendem Diagramm (Thorpe: Siedep. 225° bei 18 mm).

Die Lösung des Estergemisches im gleichen Volumen Petroläther scheidet, in Eis-Kochsalz gekühlt, innerhalb eines Tages den größten Teil des trans-Esters krystallisiert ab. Durch Wiederholung des Ausfrierens des flüssig gebliebenen Teils wurden im ganzen 33 Proz. des Gemisches in Form des festen trans-Esters isoliert. Die wohlausgebildeten Krystalle hatte Herr Professor Dr. A. Johnsen zu messen die Güte, wofür ich ihm sehr zu Dank verpflichtet bin. Er gibt an:

Symmetrie-klasse: Monokline Holoedrie.
Formen: (001), (100), ($\bar{1}$01), (110), (*hkl*).
Habitus: Gestreckt // (010).
Opt. Achsenebene: // (010).
Spaltbarkeit fehlt anscheinend.
Farblos.

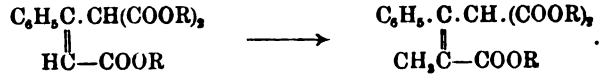


Der übrige flüssige cis-Ester (60 Proz. des Gemenges) siedet niedriger als das Estergemisch. (Kuve *b* des Diagramms)[1]). Bei 766 mm siedet er bei 355°.

[1]) Das Estergemisch enthält leicht etwas aus Malonester entstandenen Äthantetracarbonsäureester (Siedep. 200—210° bei 8 mm), der durch Destillation nicht davon getrennt werden kann (vgl. S. 36).

Digitized by Google

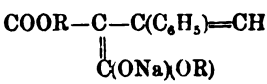
Nach Annahme von Thorpe tritt die Methylgruppe bei der Methylierung des Phenylcarboxyglutaconsäureesters nicht in den Malonrest, sondern an die doppeltgebundene CH-Gruppe:[1])



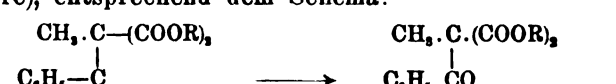
Ein Beleg hierfür wird von Thorpe nicht erbracht. Da die Natriumverbindung des Tricarbonsäureesters jedenfalls die Konstitution

$$(COOR)_2.CNa—C(C_6H_5)=CH.COOR$$

bzw.



besitzt, ist zu erwarten, daß der Malonrest methyliert wird und die isomeren Tricarbonsäureester nach der Formel $(COOR)_2.C(CH_3)—C(C_6H_5)=CH.COOR$ gebaut sind. Dies wird auch durch die Spaltung der Ozonidprodukte bestätigt, und demnach sind die Ester richtig als β-Phenyl-α-methyl-α-carboxyglutaconsäureester zu bezeichnen. Beide isomeren Ester geben nämlich beim Spalten der Ozonide nicht Benzoylmalonsäureester und Brenztraubenester, sondern Benzoylisobernsteinester (bzw. dessen Spaltprodukte Benzoesäure + Isobernsteinester) und Glyoxylsäureester (bzw. als dessen weiteres Oxydationsprodukt Oxalsäure), entsprechend dem Schema:



Ozonisierung des trans-β-Phenyl-α-methyl-α-carboxyglutaconsäureesters.

10 g Ester, in 100 g Essigester gelöst, mußten 60 Stunden mit starkem Ozon behandelt werden, bis Soda-Permanganat

[1]) Vgl. indessen seine Ausführungen Journ. Chem. Soc. 103, 1752 (1913).

Digitized by Google

nicht mehr entfärbt wurde. Das Ozonid ist eine gelbliche ölige Flüssigkeit (etwas über 11 g). Es löst sich in kaltem Wasser nicht, etwas leichter in warmem; die Lösung reagiert sauer, reduziert Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung erst in der Wärme und gibt mit Silbernitrat einen weißen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Das Ozonid wird von konz. Schwefelsäure zunächst mit sattroter Farbe gelöst; nach einigen Sekunden schäumt die Lösung unter Erhitzung und Verkohlung auf. Die Analyse zeigt, daß das Molekül im ganzen sieben Sauerstoffatome addiert hat, vier an die Doppelbindung (Perozonid) und je eins an die drei Carboxäthylgruppen.

0,1968 g gaben 0,3510 CO_2 und 0,0989 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{24}O_{13}$	Gef.
C	49,54	48,64
H	5,26	6,06

Mit (57,7 ccm) Wasser anderthalb Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, zersetzte sich das Ozonid (11,38 g) unter Kohlensäureabgabe und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und ergab eine klare, intensiv esterartig riechende Flüssigkeit und auf deren Boden ein gelbliches Öl. Die ganze Masse wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert, filtriert und ausgeäthert.

Die im Äther enthaltenen *neutralen Produkte* (2,7 g) von esterartigem Geruch wurden bei gewöhnlichem Druck destilliert. Nach einem vorwiegend Alkohol enthaltenden Vorlauf wurden zwischen 160 und 285° sechs sehr kleine Fraktionen von 20 zu 20° aufgefangen, die wie die zwischen 315—320° übergehende Hauptmenge sämtlich keine Eisenchloridfärbung gaben. Bei nochmaligem Übersieden ging das Hauptprodukt bei 316—317° als gelbes, dickes, aromatisch riechendes Öl über. Obwohl die Analysenzahlen des wohl noch nicht ganz reinen Stoffes näher denen für Benzoylmalonester als für Benzoylisobernsteinester liegen, ist ersterer dennoch ausgeschlossen, weil das Produkt dessen rote Eisenchloridreaktion nicht zeigte.

Digitized by Google

0,1997 g gaben 0,4500 CO_2 und 0,1164 H_2O.
0,1039 g „ 0,2417 CO_2 „ 0,0599 H_2O.
0,1261 g „ 0,2836 CO_2 „ 0,0850 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_5$	$C_{15}H_{18}O_5$	Gef.		
C	63,60	64,72	61,46	63,45	61,34
H	6,11	6,52	6,52	6,45	7,54

Die in der mit Äther erschöpften wäßrigen Lösung enthaltenen *löslichen Calciumsalze* wurden genau mit Schwefelsäure zerlegt. Äther hinterließ die aufgenommene freie Säure als gelbe, nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, welche Krystalle von Benzoesäure abschied.

0,0814 g gaben 0,2054 CO_2 und 0,0378 H_2O.

	Ber. für $C_7H_6O_2$	Gef.
C	68,82	68,82
H	4,96	5,20

Die ätherische Mutterlauge der Benzoesäure hinterließ sirupdicke Flüssigkeit, welche Fehlingsche Lösung in der Wärme stark, ammoniakalische Silberlösung schwach, aber deutlich reduzierte, keine Eisenchloridreaktion und mit Nitroprussidnatrium und Ammoniak keine Blaufärbung (Abwesenheit von Brenztraubensäure) gab. Allmählich schieden sich Krystalle (0,55 g) ab, die sich als Isobernsteinsäure erwiesen.

0,3764 g gaben 0,5562 CO_2 und 0,1714 H_2O.

	Ber. für $C_4H_6O_4$	Gef.
C	40,66	40,30
H	5,13	5,10

Die ausgeätherte wäßrige Lösung der freien Säuren enthielt bloß noch Essigsäure (aus dem Essigester entstanden), die in Form ihres Silbersalzes identifiziert wurde.

0,2486 g gaben 0,1304 CO_2, 0,0406 H_2O und 0,1609 Ag.

	Ber. für $C_2H_3O_2Ag$	Gef.
C	14,37	14,31
H	1,80	1,83
Ag	64,67	64,72

Aus den *unlöslichen Kalksalzen* wurde nur etwas (0,025 g) Oxalsäure isoliert.

Digitized by Google

Ozonisierung des cis-β-Phenyl-α-methyl-α-carboxyglutaconsäureesters.

Interessanterweise widerstand dieser cis-Ester der Ozoneinwirkung hartnäckiger als die trans-Form, denn erst 15stündiges Durchleiten von Starkozon pro Gramm sättigte die Doppelbindung ab. Um Perozonidbildung vorzubeugen, wurde anfänglich in Hexan als Lösungsmittel mit Schwachozon gearbeitet. Dabei schied sich nach drei Tagen aus der klaren Esterlösung ein dickes farbloses Öl aus, welches in geringer Menge weiße Krystalle vom Schmelzp. 144° abschied, die als das normale Ozonid anzusehen sind.

0,0602 g gaben 0,1217 CO_2 und 0,0343 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{24}O_9$	Gef.
C	57,55	55,13
H	6,11	6,38

Im übrigen wirkte Schwachozon nur äußerst langsam ein und das Arbeiten mit der Hexanlösung war sehr beschwerlich. Daher wurde dieses Lösungsmittel durch Essigester ersetzt und Starkozon angewendet. Dies führt jedenfalls zu einem Perozonid; beim Abdampfen des Essigesters blieb ein Öl (14,1 g aus 20 g Ester)[1]) zurück mit nur noch schwach reduzierenden Eigenschaften und ohne

[1]) Aus dem Öl schieden sich farblose Krystalle (1,57 g) vom Schmelzp. 181° ab, löslich in Soda unter Kohlensäureentwicklung, ohne reduzierende Wirkung auf Fehling- oder Silberlösung, ohne Eisenchloridreaktion und ohne CO_2-Entwicklung in kons. Salpetersäure löslich. Es war Bernsteinsäure, die nicht aus dem ozonisierten Tricarbonsäureester, sondern nur aus ihm beigemengtem Äthantetracarbonsäureester gebildet sein kann (vgl. S. 41).

0,1078 g gaben 0,1624 CO_2 und 0,0496 H_2O.
0,2161 g „ 0,3254 CO_2 „ 0,1016 H_2O.
0,3154 g in 19,515 g Essigester gaben 0,347° Siedep.-Erhöhung.
0,5566 g in 19,515 „ „ 0,615° „ „

	Ber. für $C_4H_6O_4$	Gef.	
C	40,66	41,09	41,07
H	5,13	4,87	5,26
Molg.	118	121,6	120,7

Digitized by Google

Eisenchloridfärbung. Seine sauer reagierende Lösung in kaltem Wasser gibt Niederschläge mit Silbernitrat und mit Chlorcalcium + Natriumacetat. In konz. Schwefelsäure löst sich das Ozonid zuerst goldgelb auf, wird nach einigen Sekunden dunkelrot unter starker Gasentwicklung, verkohlt aber nicht (Unterschied vom Ozonid des trans-Esters).

Das Ozonidöl wurde mit Wasser $2^1/_2$ Stunden leicht geschüttelt. Kohlensäure (0,35 g aus 17 g Ester = etwa $^1/_6$ Mol.) entwich; in der Flüssigkeit war Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar.

Die *neutralen Produkte*, bei 15 mm fraktioniert, gingen in der Hauptsache bei 92—95 und 95—100,5° über, gaben ebenso wie die übrigen, sehr geringen Fraktionen keine Eisenchloridreaktion, noch auch die Reaktionen auf Glyoxyl- und Brenztraubensäure beim Schütteln mit Ammoniak und Luft bzw. mit ammoniakalischem Nitroprussidnatrium. Die Hauptfraktion bestand aus Isobernsteinester (Siedep. 198,5—199,5° korr.):

0,0898 g gaben 0,1796 CO_2 und 0,0683 H_2O.
0,2258 g „ 0,4532 CO_2 „ 0,1664 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}O_4$	Gef.	
C	55,14	54,54	54,74
H	8,10	8,51	8,25

und lieferte bei alkalischer Verseifung weiße, bei 133° unter CO_2-Abgabe schmelzende, bei Zusatz von konz. Salpetersäure ebenfalls CO_2 entwickelnde Krystalle von Isobernsteinsäure:

0,2245 g gaben 0,3332 CO_2 und 0,1036 H_2O.

	Ber. für $C_4H_6O_4$	Gef.
C	40,66	40,48
H	5,13	5,16

Die *löslichen Kalksalze* (Ca-Gehalt 18,56 Proz.) wurden mit berechneter Menge Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat in vacuo eingedampft. Dabei ging Essigsäure über, die ins Silbersalz umgewandelt wurde.

Digitized by Google

0,2508 g gaben 0,1315 CO_2, 0,0426 H_2O und 0,1620 Ag.

	Ber. für $C_7H_8O_2Ag$	Gef.
C	14,37	14,30
H	1,80	1,91
Ag	64,67	64,59

Der Eindampfungsrückstand, eine braune, dickflüssige Masse mit eingebetteten Krystallen von Benzoesäure (Schmelzp. und Mischschmelzp. 121°) und Bernsteinsäure (Smp. 181°), wurde abgenutscht und die beiden genannten Säuren durch Wasserdampfdestillation getrennt. Die aus dem Destillationsrückstand auskrystallisierte Bernsteinsäure wurde durch Smp. und Mischsmp. und Analyse identifiziert.

0,2307 g gaben 0,3435 CO_2 und 0,1062 H_2O.

	Ber. für $C_4H_6O_4$	Gef.
C	40,66	40,61
H	5,13	5,15

Die abgenutschte ölige Mutterlauge der Krystalle reduzierte schwach und gab die Reaktionen auf Glyoxyl- und Brenztraubensäure nicht.

Aus den zerlegten *unlöslichen Kalksalzen* wurden 2 g Oxalsäure (aus 34 g Ester) = etwa $^1/_4$ Mol. isoliert und durch Smp. 99°, Diphenylblaureaktion und Phenylhydrazinsalz (Smp. 181°) identifiziert.

Verseifung der Phenylmethylcarboxyglutaconsäureester.

Durch *Verseifen der drei Phenylmethylcarboxyglutaconsäureester* hatte Thorpe, wie erwähnt, drei isomere *β-Phenyl-α-(oder γ)-methylglutaconsäuren* bereitet und zwar aus dem festen trans-Ester bei Vermeidung jeglichen Alkaliüberschusses und jeder Erwärmung beim Entfernen des Alkohols allein die trans-Säure (Smp. 155°), die aber in Gegenwart überschüssigen Alkalis leicht in die cis-Säure (Smp. 108°) übergehe. Aus dem flüssigen cis-Tircarbonsäureester entstehe beim Verseifen ein Gemenge

Digitized by Google

von cis- und norm.-(Smp. 120°) Dicarbonsäure. — Wir haben diese Verseifungen vielmals ausgeführt und stets gefunden, daß man aus dem festen trans-Tricarbonsäureester neben der trans-Dicarbonsäure stets etwas niedrig schmelzende Säure und aus dem flüssigen cis-Ester, der naturgemäß kaum frei von den letzten Resten des trans-Esters zu erhalten ist, stets auch etwas trans-Dicarbonsäure erhält. Demnach muß die Trennung der isomeren Phenylmethylglutaconsäuren durch die Bariumsalze doch mit jedem Produkt vorgenommen werden und wir haben deshalb die Abscheidung des festen Tricarbonsäureesters gespart und das destillierte Estergemisch direkt verseift und die Säuren dann mittels der Bariumsalze in der von Thorpe beschriebenen Weise getrennt, d. h. die aus den Kalisalzen mit konz. Salzsäure gefällten, in Äther gesammelten, öligen Rohsäuregemische werden mit Ammoniak neutralisiert und mit überschüssigem Bariumchlorid versetzt, wobei ein dicker weißer Niederschlag ausfällt. Dieser vermehrt sich bei etwa zehn Minuten langem Kochen und wird heiß abgesaugt. Das Filtrat wird nochmals mit Bariumchlorid gekocht und etwa neu entstandener Niederschlag ebenfalls abgesaugt. Das Filtrat enthält das leichtlösliche Bariumsalz der trans-Säure, die durch konz. Salzsäure zunächst als Öl gefällt und in Äther aufgenommen wird. Die heiß abfiltrierten unlöslichen Bariumsalze sollen nach Thorpe die normale und die cis-Säure enthalten und zwar soll durch kaltes Wasser das Salz der normalen Säure (Smp. 120°) herausgelöst werden, während das Salz der cis-Säure (Smp. 108°) auch in kaltem Wasser unlöslich sei. Wir fanden aber, daß der mit kaltem Wasser gründlich gewaschene Rückstand ebenfalls vollkommen in kaltem Wasser durch portionsweises Schütteln mit der 25—30fachen Menge Wasser gelöst werden kann. Auch diese Lösungen der „schwerlöslichen" Bariumsalze geben, mit konz. Salzsäure zersetzt, zunächst ölige Säure, die aber rascher als die trans-Säure nach einigem Stehen krystallisiert. Sowohl

Digitized by Google

die rohe trans-Säure als die aus dem schwerlöslichen Salz gewonnene isomere Säure wurden oft aus Wasser umgelöst. Ein Teil der trans-Säure kann aus der öligen Rohsäure durch Zusatz von Äther und Schwefelkohlenstoff krystallisiert abgeschieden werden. Die öligen Mutterlaugen beider Säuren werden zweckmäßig ein-oder mehrmals über das Bariumsalz gereinigt. Namentlich muß die trans-Säure dauernd kontrolliert werden, ob sie kein in der Hitze schwerlösliches Bariumsalz mehr liefert. Naturgemäß läßt sich die Säure aus den schwerlöslichen Bariumsalzen rascher rein (Smp. 151°) gewinnen, während die trans-Säure aus den leichtlöslichen Bariumsalzen erst nach öfterem Reinigen aus Wasser und über das Bariumsalz den konstanten Smp. 155° besitzt. Gelegentlich erhielten wir aus den Filtraten und kalten Waschwässern der heißgefällten Bariumsalze Säure, die um 120° herum schmolz, also den Smp. der Thorpeschen „normalen" Säure besaß. Das waren aber Gemische, deren neuhergestellte Bariumsalzfällung, in viel Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure zersetzt, nun schon Säure von wesentlich höherem Schmelzpunkt (145—146°), welcher sich weiter auf 151° erhöhen ließ, lieferte. Durch Mischen von reiner trans-Säure (Smp. 155°) mit cis-Säure (Smp. 151°) in verschiedenen Mengen konnten Depressionen auf 142°, ja auf etwa 110° beobachtet werden.

Nach allem haben wir es in der Tat nur mit zwei isomeren Säuren mit der sehr geringen Schmelzpunktsdifferenz von 4 Grad, aber bemerkenswerter Verschiedenheit in der Löslichkeit der Bariumsalze (speziell in der Hitze) zu tun, deren höherschmelzende (trans) sich durch Alkali sehr leicht in die cis-Säure, diese anscheinend durch die Wirkung konzentrierter Salzsäure in bescheidenem Umfang in die trans-Säure umlagern läßt. Ein weiterer Unterschied besteht nach Thorpe im Verhalten seiner drei Säuren gegen Acetylchlorid, welches die trans-Säure nur schwierig bei 160°, die cis- und die normale Säure leicht in das Hydroxyanhydrid (Smp. 94°) verwandelt.

Digitized by Google

Dies Anhydrid soll, mit Wasser gekocht, die normale Säure (Smp. 120°), mit konz. Alkali in der Kälte ein Gemenge der normalen mit cis-Säure und, nach der Caseinmethode behandelt, nur die cis-Säure (Smp. 108°) geben. Wir haben daraufhin unsere cis-Säure (Smp. 151°) mit Acetylchlorid bei gelinder Wärme behandelt, wobei sie sich leicht löste und ins Anhydrid verwandelte, welches nach Verdunsten der Lösung im Vakuumexsiccator über Kali und Umlösen aus Ligroin bei 93—94° schmolz. Als wir dies mit Wasser kochten, erhielten wir aber Säure, die zuerst bei 136°, nach zweimaligem Umlösen bei 143° schmolz. Ihre mit Ammoniak neutralisierte Lösung gab in der Kälte keinen Bariumniederschlag (also ist Thorpes cis-Säure nicht vorhanden), wohl aber beim Kochen mit Bariumchlorid. Aus dem Filtrat dieses Niederschlages fällte Salzsäure nur eine kleine Menge einer unscharf bei 138—140° schmelzenden Säure, aus der nur eine Spur eines in der Hitze unlöslichen Bariumsalzes herstellbar war, sich also als trans-Säure zu erkennen gab. Das heiß gefällte Bariumsalz war in viel kaltem Wasser löslich; konz. Salzsäure fällte daraus ölige, rasch fest werdende und nach Umlösen aus Wasser bei 148° (statt 151°) schmelzende Säure, d. i. unsere cis-Säure.

Ein anderer Teil des Anhydrids (0,8718 g) wurde, mit (0,08 g) Casein gemengt, mit 60 ccm (theor. 61 ccm) $^{n}/_{10}$-Na_2CO_3 neutralisiert, dann das Silbersalz gefällt und dies unter Äther mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Ätherfiltrat vom Schwefelsilber hinterließ ein gelbes Öl, welches rasch zu einem gelben festen Körper erstarrt, wenn es mit Wasser verrieben, besser noch mit Natriumbicarbonat behandelt wird, worin ein Teil des Produktes unlöslich ist. Diese auch in Natronlauge nicht, in heißem Wasser nur sehr wenig lösliche Verbindung ist schwefel- und stickstofffrei (enthält also kein Casein), schmilzt bei 148° und ist anscheinend ein Kondensationsprodukt höheren Molekulargewichts, dessen Analyse der Formel $C_{12}H_{14}O_2$ oder $C_{11}H_{12}O_2$ nahekommt:

Digitized by Google

0,1162 g gaben 0,3223 CO_2 und 0,0748 H_2O.

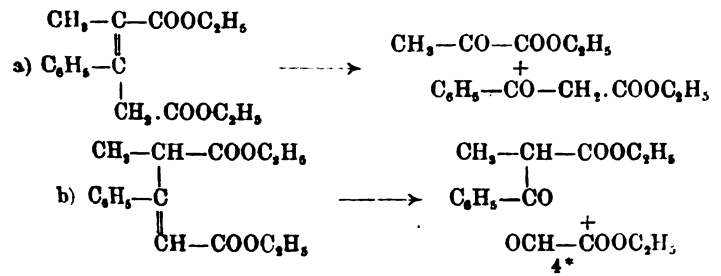
	Ber. für $C_{12}H_{14}O_5$	$C_{11}H_{12}O_5$	Gef.
C	75,78	75,0	75,65
H	7,36	6,82	7,15

Der in $NaHCO_3$ gelöste Teil des Rohprodukts gab mit Salzsäure eine ölige Säureabscheidung, die aus Äther größtenteils krystallisierte und nach dem Umlösen aus Wasser bei 137° schmolz. Auch hierbei waren also keine niedrigschmelzenden Säuren (120 bzw. 108°) entstanden.

Verhalten der isomeren Phenylmethylglutaconsäuren und ihrer Diäthylester gegen Ozon.

Die beiden freien Säuren wurden wiederholt mit Stark- oder Schwachozon, in Wasser, Ligroin, Essigäther gelöst, ozonisiert; die entstandenen, leichtzersetzlichen, öligen Ozonide, lieferten bei der Spaltung mit Wasser neben Kohlendioxyd und geringen Mengen blumig riechender Ketone nur Benzoesäure, Oxalsäure und Essigsäure als faßbare Produkte. Weder Glyoxylsäure noch Brenztraubensäure ließen sich in Gestalt ihrer charakteristischen Hydrazone nachweisen.

Die *Diäthylester* der Säuren lassen sich dagegen glatt — am besten in zehnfacher Menge Chloroform gelöst — mit Starkozon in ihre Ozonide verwandeln, deren Spaltung eindeutige Produkte lieferte. Sie verläuft in zwei Richtungen, weshalb die Ester als Gemenge der desmotropen Formen a und b zu betrachten sind. Bei Spaltung des Ozonids von a entsteht Benzoylessigester und Benztraubensäureester, während das Ozonid von b zu Benzoylpropionsäureester und Glyoxylsäureester führt.



Digitized by Google

Beide Ester (cis-und trans-) verhalten sich dabei gleichartig, auch darin, daß bei beiden die Spaltung erster Art überwiegt.

trans-β-Phenyl-γ-methylglutaconsäurediäthylester

wurde aus der Säure durch dreiviertelstündiges Erwärmen mit gleichem Gewicht konz. Schwefelsäure und dreifachem Gewicht abs. Alkohols bereitet. Er ist eine farblose Flüssigkeit, Siedep.$_{14\ mm}$=191—192°.

Leitet man Ozon — etwa eine Stunde pro Gramm Substanz — in die Chloroformlösung des Esters, so scheiden sich am Einleitrohr allmählich weiße Krystalle des Ozonids ab. Das Chloroformfiltrat derselben scheidet beim Verdunsten ev. noch mehr Krystalle ab; meist aber ist der Rückstand ein klares, dickes, gelbes Öl. Krystalle wie Öl zeigen, mit Wasser geschüttelt, die Wasserstoffsuperoxydreaktion mit Bichromat und Schwefelsäure. Die Krystalle schmelzen bei 142°, lassen sich ohne Zersetzung aus Aceton umkristallisieren und sind der Analyse nach das normale Ozonid des Esters.

0,1509 g gaben 0,3289 CO_2 und 0,0786 H_2O

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_7$	Gef.
C	59,26	59,44
H	6,17	5,78

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger in Benzol gaben

0,3480 g in 15,637 Benzol 0,17° Siedepunktserhöhung.
0,2510 g in 15,519 „ 0,125° „
Molg. ber. 324; gefunden 336,7 und 337,2

Feste, gut krystallisierte und relativ beständige Ozonide sind wenig bekannt. Die wäßrige Lösung reagiert kaum sauer; in Soda löst es sich nicht sofort; 10prozentige Kalilauge löst es mit gelber Farbe; die Lösung trübt sich bei kurzem Kochen. Mit konz. Schwefelsäure benetzt, färbt sich das Ozonid unter Aufzischen dunkel.

Die ölige Hauptmenge des Ozonids riecht stark aromatisch, wohl durch geringe Mengen durch Spaltung entstandener Ketone (Acetophenon, Phenyläthylketon).

Digitized by Google

Die *Spaltung des Ozonids* durch ein- bis zweistündiges Schütteln mit der zehnfachen Wassermenge vollzieht sich glatt. Die nun stark sauer reagierende Flüssigkeit, worin ölige Spaltprodukte emulgiert sind, wird rasch mit einer gemessenen Menge Natriumbicarbonatlösung von bekanntem Gehalt neutralisiert. Die ungelöst bleibenden *neutralen Produkte* (einschließlich der Bicarbonat nicht zersetzenden Ketonsäureester) werden ausgeäthert und fraktioniert.

Fraktion I, Siedep. 50° bei 12 mm Druck, ist *Brenztraubensäureester:*

0,1480 g gaben 0,2790 CO_2 und 0,0969 H_2O.

	Ber. für $C_5H_8O_3$	Gef.
C	51,72	51,41
H	6,94	7,27

und dies wird bestätigt durch das Phenylhydrazon, das durch Mischen gleicher Volumina Ester und Base in Alkohollösung unter Selbsterwärmung entsteht und in großen Krystallen, Smp. 116—117°, erstarrt. Das Gemisch mit Vergleichspräparat hatte denselben Schmelzpunkt.

Nach einer Mischfraktion II, Siedep. 63—81° bei 17 mm, ging bei 85—90° und 13 mm Druck Fraktion III als wasserhelles Öl, welches keine Eisenchloridreaktion gab, über. Es zersetzt sich beim Aufbewahren und scheidet Benzoesäurekrystalle, Smp. 121° (Mischschmelzp. desgl.), ab. Das frisch destillierte Öl ist reiner α-Benzoylpropionsäureester.[1])

0,1231 g gaben 0,3140 CO_2 und 0,0749 H_2O

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$	Gef.
C	69,90	69,57
H	6,80	6,76

Das Gemisch dieses Esters mit der aeq. Menge Phenylhydrazin trübt sich bald und erstarrt nach einiger

[1]) Perkin u. Calman, Journ. Chem. Soc. **49**, 156 (1886), geben den Siedep. (300 mm) 235° und Siededp. (225 mm) 226—227°, Meyer u. Tögel, diese Annalen **347**, 81, den Siedep. (48 mm) 100—102° an.

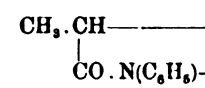
Digitized by Google

Zeit zu einer Krystallmasse, welche, aus Methylalkohol umgelöst und mit Äther gewaschen, sicherlich als (noch nicht ganz reines) *Oxalsäure-diphenylhydrazid*[1]) (CO—NH. NH. C_6H_5)$_2$ anzusehen ist. Der Schmelzpunkt war 255—256°. Die Menge genügte gerade zu einer Stickstoffbestimmung.

0,0719 g gaben 12,6 ccm Stickstoff (20°, 763,8 mm),

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2N_4$	Gef.
N	20,74	20,52

Dieselbe Substanz wurde aus der entsprechenden Fraktion der neutralen Produkte bei der Spaltung des Ozonids des cis-Esters (vgl. Seite 57) mit Phenylhydrazin erhalten und sie entsteht jeweils gewiß durch Spaltung des Benzoylpropionsäureesters bei der Einwirkung des Phenylhydrazins (als Base) an Stelle des zunächst zu wartenden 1,3-Diphenyl-4-methylpyrazolons



im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_6H_5.CO.CH(CH_3).COOC_2H_5 + 4\,C_6H_5.NH.NH_2 = (CO.NH.NH.C_6H_5)_2 + C_6H_5—C(CH_3.CH_3)=N.NH.C_6H_5.$$

Letzteres Phenylpropionylhydrazon ist ein Öl[2]), das hier wohl im Waschäther blieb.

In Fraktion IV wurde von 95—149° (13 mm) ein gelbliches Mischöl mit schwachrötlicher Eisenchloridfärbung aufgefangen, das sich schon während der Destillation von 120° an teilweise unter Benzoesäureabscheidung zersetzte. Dann folgte von 150—158° (13 mm) in Fraktion V reiner *Benzoylessigester*, welcher Eisenchlorid tief kirschrot färbt.

---

[1]) Den Schmelzp. geben an: Fischer, diese Annalen **196**, 131 (1879), 277—278°; Erlenmeyer jun., (Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2593 (1900), 265—266°; Bülow, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3688 (1902), 274°; Scholl u. Egerer, diese Annalen **397**, 354 (1913), 279°; Bischoff u. Fröhlich (Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3979 (1906), 280°.

[2]) Pampel u. Schmidt, Ber. d.. d chem. Ges. **19**, 2897 (1886).

Digitized by Google

0,1898 g gaben 0,4777 CO_2 und 0,1096 H_2O.
0,1194 g „ 0,3002 CO_2 und 0,0695 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef.
C	68,75	68,64; 68,57
H	6,25	6,42 6,48

Mit (1 Mol.) Phenylhydrazin liefert dieser Ester das bekannte 1,3-Diphenylpyrazolon

Schmelzp. = 137° (Mischschmelzp. 137°).

Nach der Zersetzung des Ozonids durch Wasser waren die *sauren Produkte* mit Natriumbicarbonat neutralisiert worden. In der wäßrigen Lösung konnten somit die Natriumverbindungen stark saurer Ketonsäureester, vor allem aber die Natriumsalze ihrer Spaltsäuren, nämlich der Benzoesäure, Essigsäure, Propionsäure, Glyoxylsäure bzw. Oxalsäure enthalten sein. Um die daraus freigemachten Säuren zu trennen, kann mit Vorteil ihre verschiedene Acidität benutzt werden, indem man die Lösung ihrer Natriumsalze, deren Natriumgehalt ja bekannt ist, in sechs Etappen je mit dem sechsten Teil der berechneten Menge Schwefelsäure ansäuert und die jemals freigemachte Säure durch Wasserdampf übertreibt. In den ersten Destillationen sind deshalb die schwächeren, in den folgenden die stärkeren flüchtigen Säuren enthalten, im Destillationsrückstand die nicht flüchtigen (Oxalsäure). Jedes wäßrige Destillat wurde von etwa ausgeschiedener Benzoesäure abfiltriert, mit Soda genau neutralisiert, zur Trockne gedampft und das Natriumsalz ins Silbersalz verwandelt. Die Analysen der Silbersalze zeigen, daß die ersten Destillate Propionsäure, die späteren Essigsäure enthalten. Der Destillationsrückstand, zur Trockne eingedampft, lieferte eine Krystallisation von Oxalsäure, welche durch den Schmelzpunkt 100°, das Kalksalz und die blaue Diphenylaminschmelze identifiziert wurde.

Digitized by Google

Analysen der Silbersalze aus den Dampfdestillaten:

Fraktion	Substanz	CO_2	H_2O	Ag	% C	% H	% Ag
I.	0,0282	0,0201	0,0068	0,0169	19,44	2,68	59,93
II.	0,1618	0,1162	0,0370	0,0972	19,59	2,54	60,07
III.	0,1540	0,1124	0,0222	0,0958	19,91	1,60	62,21
IV.	0,2638	0,1464	0,0311	0,1682	15,14	1,31	63,76
V.	0,2165	0,1143	0,0362	0,1402	14,40	1,86	64,76
VI.	0,3331	0,1836	0,0431	0,2138	15,03	1,44	64,19
Krystall-abscheidung	0,1149	0,1537	0,0228	0,0544	36,49	2,20	47,35
	0,0523	—	—	0,0247	—	—	47,23

Ber. für propions. Silber: 19,89 Proz. C 2,76 Proz. H 59,67 Proz. Ag
„ „ essigs. „ 14,37 „ 1,80 „ 64,67 „
„ „ benzoes. „ 36,68 „ 2,18 „ 47,16 „

cis-Phenylmethylglutaconsäurediäthylester

(Siedep. 16 mm = 184—185°; Siedep. 40 mm = 214°; Siedep. 53 mm = 220°)

wurde wie der trans-Ester in Chloroformlösung mit Starkozon behandelt, wobei sich ebenfalls Krystalle seines Ozonids vom Schmelzp. 142° ausschieden, dessen Hauptmenge beim Verdunsten des Chloroforms als gelbliches Öl hinterblieb. Die Spaltung des Ozonids lieferte hauptsächlich Benzoylessig- und Brenztraubensäureester. Der Benzoylpropionsäureester war nur in Gestalt seiner Abbauprodukte Propionsäure und Benzoesäure zu fassen. Der daneben zu erwartende Glyoxylsäureester war wieder bloß in Form seines Oxydationsproduktes, der Oxalsäure, nachweisbar.

Die *neutralen Spaltprodukte* wurden wieder fraktioniert:

Fraktion I, Siedep. 44—46° (10 mm), war *Brenztraubensäureester*:

0,1451 g gaben 0,2740 CO_2 und 0,0921 H_2O

	Ber. für $C_5H_8O_3$	Gef.
C	51,72	51,50
H	6,94	7,05

und gab beim Behandeln mit Phenylhydrazin dessen Hydrazon, Schmelzp 116—117°, in großen Krystallen (aus Ligroin).

Digitized by Google

Fraktion II., Siedep. 45—60°, und III., Siedep. 55—81°, waren Gemenge.

Fraktion IV, Siedep. 83—85° (12 mm), sollte dem Siedepunkt nach den Benzoylpropionsäureester enthalten, bestand aber aus fast reinem *Benzoylessigester* und gab dessen rote Eisenchloridreaktion, welche Benzoylpropionsäureester nicht zeigt.

0,1425 g gaben 0,3553 CO_2 und 0,0864 H_2O

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef.
C	68,75	68,00
H	6,25	6,74

Mit Phenylhydrazin vereinigte sich diese Verbindung nicht zu dem entsprechenden Pyrazolon, sondern es entstand wiederum, wie bei der gleichen Fraktion aus dem trans-Ester, das in Wasser und Ligroin schwerlösliche, aus Essigester gut umkrystallisierbare, bei 264—265° schmelzende *Oxalsäure-diphenylhydrazid.*

Mikroanalyse: 20,005 mg gaben 46,000 CO_2 und 10,215 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2N_4$	Gef.
C	62,22	62,71
H	5,19	5,67
N	20,74	18,75

Die ätherischen Mutterlaugen dieses Hydrazids, mit Salzsäure von überschüssigem Phenylhydrazin befreit, hinterließen ein in organischen Solvenzien leicht, in Wasser schwerlösliches Krystallpulver vom Schmelzpunkt 102° in geringer Ausbeute. Die Substanz verharzt leicht, so daß die Analyse unterbleiben mußte. Man geht aber wohl nicht fehl in der Annahme, daß man es hier mit Acetophenonphenylhydrazon zu tun hat, für welches in der Literatur die Schmelzpunkte 105°[1]) und 98°[2]) angegeben werden. Dieses und das Oxalsäurediphenylhydrazid sind als Umsetzungsprodukte des Benzoylessigesters bzw. der Produkte seiner Ketonspaltung mit Phenylhydrazin anzusehen:

[1]) Reissenegger, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 662 (1883).
[2]) Biltz u. Wiemands, diese Annalen **308**, 16 (1899).

Digitized by Google

$$2C_6H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5 + 4C_6H_5.NH.NH_2 = 2C_6H_5.C(CH_3) = N.NH.C_6H_5 + (CO.NH.NH.C_6H_5)_2 + 2H_2O + 2C_2H_5.OH.$$

Fraktion VI., Siedep. 150—155° (13 mm), färbt sich mit Eisenchlorid tiefrot und ist reiner Benzoylessigester.

0,2014 g gaben 0,5052 CO_2 und 0,1188 H_2O.
0,1182 g „ 0,2970 CO_2 „ 0,0676 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef.
C	68,75	68,41; 68.53
H	6,25	6,55; 6,35

Dieser Benzoylessigester gab mit Phenylhydrazin glatt das 1,3-Diphenylpyrazolon vom Schmelzp. 137° (desgl. Mischschmelzpunkt). — Da Benzoylessigester sich bei längerem Sieden ziemlich leicht in Dehydrobenzoylessigsäure verwandelt, so konnte sich im Destillationsrückstand von der Fraktionierung der neutralen Produkte diese Verbindung vorfinden. Der Rückstand wurde daher über das Natriumsalz gereinigt, Flüchtiges mit Wasserdampf abgetrieben und durch Eindampfen der Lösung ein sirupartiges Rohöl erhalten, welches wie Dehydrobenzoylessigsäure sich mit Eisenchlorid rot färbt und beim Kochen mit konz. Barytlösung ein gelbes Bariumsalz abscheidet.

Die *sauren Ozonidspaltprodukte*, die wiederum mit Natriumbicarbonat abgetrennt worden waren, wurden auch wieder durch sechs Säureportionen sukzessive in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Die aus den einzelnen Destillaten hergestellten Silbersalze hatten folgende Zusammensetzung:

Fraktion	Substanz	CO_2	H_2O	Ag	% C	% H	% Ag
I	0,1502	0,1077	0,0353	0,0898	19,56	2,61	59,79
II	0,0813	—	—	0,0486	—	—	59,78
III	0,0515	—	—	0,0305	—	—	59,22
	0,1134	0,0831	0,0263	0,0680	19,99	2,58	59,96
IV	0,1138	—	—	0,0682	—	—	59,93
	0,1830	0,1344	0,0438	0,1099	20,03	2,66	60,05
V	0,1139	—	—	0,0678	—	—	59,53
VI	0,2816	—	—	0,1824	—	—	64,77
	0,1990	0,1078	0,0335	0,1282	14,77	1,87	64,42

Digitized by Google

Ber. für propions. Silber: 19,89% C; 2,76% H; 59,67% Ag
„ „ essigs. „ 14,37% C; 1,80% H; 64,67% Ag

Der Dampfdestillationsrückstand schied Benzoesäurekrystalle (Schmelzp. und Mischschmelzp. 121°) aus; wurden diese mit Dampf völlig verjagt, so krystallisierte beim Eindampfen der Lösung reine Oxalsäure, Schmelzp. 100°, aus, die wie üblich identifiziert wurde. — Also auch bei dieser Spaltung wurden Propionsäure, Essigsäure, Benzoesäure und Oxalsäure gefunden.

Neue Beiträge zur Kenntnis der beiden β-Methylglutaconsäuren;

von *Franz Feist* und *Paul Karl Breuer.*

Die leicht herstellbare β-Methylglutaconsäure wurde zeitlich als erste Alkylglutaconsäure zur Untersuchung ihres Verhaltens gegen Ozon herangezogen. Außerdem sollten die Halogenadditionsprodukte ihrer geometrisch isomeren Ester verglichen werden (vgl. Punkt 3, S. 35).

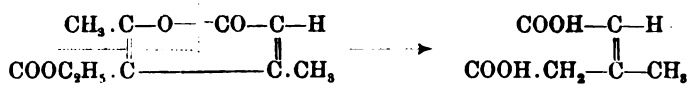
Die Konfigurationsbestimmung der beiden β-Methylglutaconsäuren war eine strittige Frage: ich[1]) (Feist) hatte, in Übereinstimmung mit Genvresse, dem Entdecker dieser Säuren, die hochschmelzende Säure (Schmelzpunkt 149°) als cis-, die tieferschmelzende (115—116°) als trans-Säure angesprochen, denn 1. geben beide Formen mit Acetylchlorid leicht das Anhydrid, aus dem mit oder ohne Casein nur die hochschmelzende Säure entsteht.

2. Vorsichtige alkalische Spaltung des Isodehydracetsäureesters liefert vorherrschend und zuerst, als erwartete cis-Säure, die hochschmelzende (149°) Modifikation,

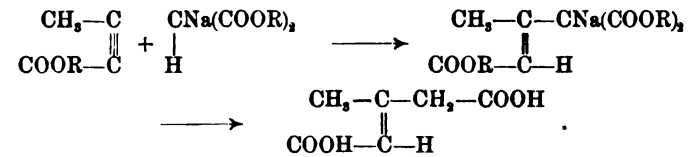
[1]) Diese Annalen **345**, 64, 67 (1906); **370**, 48 (1909).

Digitized by Google

die aber — je länger das Alkali wirkt — partiell in die tiefschmelzende trans-Säure umgewandelt wird:

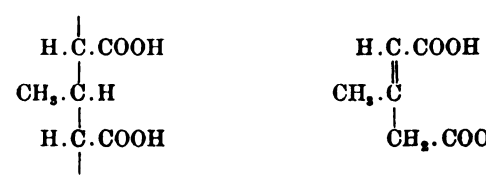


3. Addition von Natriummalonsäureester an Tetrolsäureester und nachfolgende Verseifung des gebildeten Tricarbonsäureesters mit Alkali gibt — als erwartete trans-Säure — ausschließlich die tieferschmelzende Modifikation (115—116°):



4. Die tieferschmelzende Säure hat etwas höhere Leitfähigkeit und besitzt, wie Maleinsäure, ein schwererlösliches Calciumsalz als die isomere.

Thorpe (a. a. O.) hingegen bezeichnet die höherschmelzende Säure als „normale", die andere als „labile cis-" Säure:



normal (149°) cis-labil (115—116°)

indem er in Versuchen, die zeitlich auf die von Feist folgten, zeigte

a) daß das Hydroxyanhydrid in konz. alkalischer Lösung bei Gegenwart von *überschüssigem* Casein nur das Salz der tieferschmelzenden Säure liefert (daher cis-), dagegen mit Alkali ohne Casein oder mit Wasser allein oder mit Salzsäure die hochschmelzende (daher normale).

b) daß Isodehydracetsäureester, mit Natriumäthylat behandelt, ausschließlich den labilen Ester $COOR.CH_2.C(CH_3)=CH.COOR$ liefert, der bei alkalischer Verseifung

Digitized by Google

in die labile cis-Säure, bei Hydrolyse mit Salzsäure in ein Gemenge dieser und der normalen Säure übergeht. Die Veresterung der normalen Säure ergibt normalen Ester, der sowohl durch saure als auch durch alkalische (!) Verseifung wieder allein normale Säure liefert.

Beurteilt man die beiderseitigen experimentellen Befunde, so spricht in der Tat besonders die Thorpesche Aufspaltung des Hydroxyanhydrids mit viel Casein oder konz. Alkali zur Säure vom Schmelzp. 115—116° dafür, diese als die cis-labile Form zu bezeichnen, um so mehr als sie — wie alle cis-Säuren — die alkalistabile ist, andererseits durch Kochen mit Säure in die trans-(normale) Form übergeht (Schmelzp. 149°).

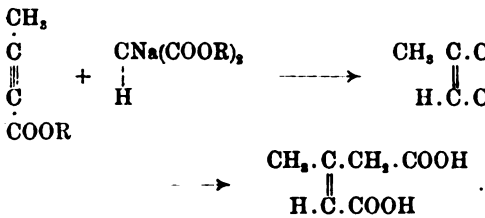
Die Resultate sub 2. und b) ergeben bereits einen Widerspruch; allerdings führt die Isodehydracetsäureesterspaltung mit Natriumäthylat ganz im Sinne des Schemas sub 2. nach Thorpe zu einem Ester, der, alkalisch verseift, nur die alkalibeständige Säure (115 bis 116°) gibt, die demnach wiederum als cis-Säure anzusehen ist; aber auf der andern Seite müßte diese dann auch bei der Spaltung des Isodehydracetsäureesetrs mit *wäßrigem* Natron ebenfals als *primäres* Produkt entstehen und, da sie alkalistabil ist, als einziges erhalten bleiben, während doch gerade *zuerst* die hochschmelzende Säure entsteht und erst, je länger die Alkalieinwirkung dauert, teilweise in die Säure vom Schmelzpunkt 115—116° übergeht. Diese aber läßt sich nur sehr schwer in die hochschmelzende durch Alkali zurückverwandeln.[1])

Ferner: ist wirklich die Säure vom Schmelzpunkt 115—116° die cis-Modifikation, so ergibt sich im Hinblick auf ihre ausschließliche Bildung bei der Verseifung des Additionsproduktes aus Tetrolsäureester und Natriummalonsäureester sofort eine neue Schwierigkeit. Entweder die Anlagerung an Tetrolsäureester geht in cis-

[1]) Feist, diese Annalen 370, 49 (1909); Fichter, diese Annalen 348, 251 (1906).

Digitized by Google

Lage vor sich, dann entsteht ein Ester von trans-Konfiguration und so müßte durch Hydrolyse daraus primär die höherschmelzende Säure gebildet werden und sich dann *restlos* in die allein isolierte niedrigschmelzende umlagern. Das wäre aber — worauf Feist schon 1906 hindeutete — nicht zu erwarten. Oder aber die Addition des Natriummalonesters an Tetrolester ist eine trans-Anlagerung unter Erzeugung eines cis-Tricarbonsäureesters:



Nun lagern sich allerdings Halogen und Halogenwasserstoff an Acetylenverbindungen in trans-Stellung an[1]), bei Addition von Natriummalonester wäre dies aber das erste Beispiel.

Sind also im ganzen die letzten Schleier in dieser Frage noch nicht gelüftet, so deutet immerhin gewiß viel dahin, die niedrigschmelzende β-Methylglutaconsäure, wie es die Regel ist, als cis-Konfiguration anzuerkennen, und somit die hochschmelzende entweder als trans-Säure (mit Doppelbindung) oder als „normale" Säure nach Thorpe.

Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen waren die Diäthylester beider Säuren. Den Mischester aus dem Gemenge beider Säuren hatte schon Genvresse[2]) bereitet; die Ester der reinen cis- und trans-Säure beschrieben Thorpe und Wood.[3])

cis-(labiler)-β-Methylglutaconsäureester siedet nach Thorpe bei 167° (68 mm). Wir bestimmten die Siede-

[1]) Pfeiffer, Ztschr. f. physikal. Chemie 48, 40 (1904).

[2]) Ann. chim. phys. [6] 24, 119 (1891); Feist, diese Annalen 349, 86 (1906).

[3]) Journ. chem. soc. 101, 1565 (1911); 103, 1585 (1913).

Digitized by Google

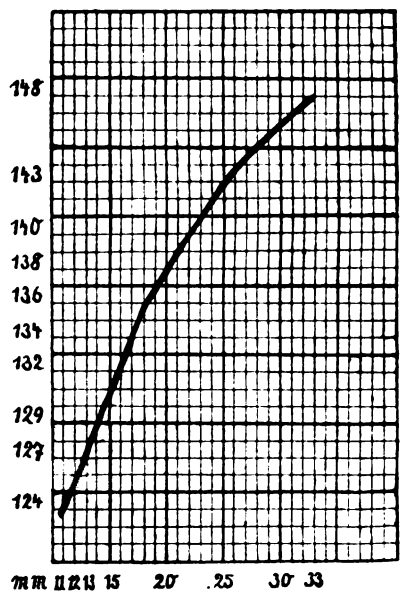
kurve für Drucke von 11—33 mm (vgl. die Kurve), außerdem den Siedepunkt (0,61 mm) = 91,5° und bestätigten die Reinheit durch Analyse.

0,1303 g gaben 0,2864 CO_2 und 0,0946 H_2O.
0,1335 g „ 0,2922 CO_2 „ 0,1012 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.	
C	59,96	59,95	59,70
H	8,06	8,12	8,48

Der *trans-(normale)-Ester* — nach Thorpe bei 165° (70 mm) siedend — ebenfalls zur Kontrolle analysiert, gab:

0,1406 g gaben 0,3088 CO_2 und 0,1012 H_2O.
Gef. C 59,94 H 8,05



Verhalten gegen Ozon.

Der *lab. cis-Ester*, $1^1/_2$ Stunden pro Gramm mit gewaschenem Ozon in 10 Vol. Essigester behandelt, gab ein klares, dickköliges Ozonid.

0,2657 g gaben 0,4694 CO_2 und 0,1636 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_7$	Gef.
C	48,36	48,18
H	6,50	6,89

Es entfärbt Soda–Permanganat nur sehr schwach, reduziert ammoniakalische Silberlösung langsam in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst bei gelinder Wärme. Mit Silbernitrat fällt ein weißer, in Salpetersäure löslicher Niederschlag; Calciumchlorid und Natriumacetat erzeugen nur eine leichte Trübung. In Wasser löst sich das Ozonid kaum; die Lösung reagiert sauer. Konz. Schwefel-

Digitized by Google

säure zersetzt unter Selbsterhitzung, Bräunung und Aufschäumen. Das aus 20 g Ester bereitete Ozonid wurde mit 200 g Wasser 4 Stunden geschüttelt. Unter der klaren Flüssigkeit befand sich am Boden ein helles Öl. Nach Neutralisation mit Calciumcarbonat wurden die *neutralen Produkte* ausgeäthert und fraktioniert. Das bis 100° Übergehende enthält Alkohol und Aceton, färbt sich mit Eisenchlorid rötlich, gibt starke Jodoformreaktion und mit p-Nitrophenylhydrazin Abscheidung des orangefarbenen Aceton-p-nitrophenylhydrazons[1]), Schmelzpunkt 150°, das sich in verdünnter Natronlauge kirschrot löst.

0,1010 g gaben 19,7 ccm Stickgas bei 19,5° u. 762,5 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}O_2N_3$	Gef.
N	21,74	21,34

Fraktion II (100—180°), rote Färbung mit Eisenchlorid gebend, ging bei nochmaliger Destillation vorzugsweise zwischen 110—160° und 160—180° über. Beide Teile erwärmten und trübten sich beim Mischen mit gleichem Volum Phenylhydrazin, wurden aber bald wieder klar. Sie wurden dann 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten mit Äther verrieben und die erstarrte Masse mit Äther gewaschen. Das Produkt aus Fraktion 110—160° schmolz noch nicht bei 295° und ist *Bis-Phenylmethylpyrazolon,* entstanden aus Acetessigester und überschüssigem Phenylhydrazin, und gab dementsprechend mit Eisenchlorid die Pyrazolblaureaktion.[2])

0,0838 g gaben 12,0 ccm Stickgas bei 15° und 742 mm Druck

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_2N_4$	Gef.
N	16,2	16,5

Aus der Äthermutterlauge blieb ein zweites Produkt zurück, das aus Fraktion 160—180° mit Phenylhydrazin allein erhalten wurde. Aus Alkohol umgelöst, schmolz

[1]) Bamberger u. Rudolf, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2255 (1907).
[2]) Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2597 (1883).

Digitized by Google

es bei 126—127°, gab ebenfalls Pyrazolblaureaktion und ist das bekannte *1-Phenyl-3-methylpyrazolon.*[1])

0,0769 g gaben 10,6 ccm Stickgas bei 11° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}ON_2$	Gef.
N	16,1	16,26

Somit ist Acetessigester als Ozonidspaltkörper nachgewiesen.

Aus Fraktion III (Siedep. 240—250°) läßt sich mit Phenylhydrazin noch etwas Bis-Phenylmethylpyrazolon isolieren. In der Hauptsache bestand die Fraktion aus zurückgebildetem β-Methylglutaconsäureester.

Die aus den *löslichen Calciumsalzen* mit berechneter Menge Schwefelsäure freigemachten *sauren Ozonidspaltprodukte* waren gering an Menge. Die Lösung reduzierte Fehling- und Silberlösung bei gelinder Wärme, Permanganat sofort, was alles vielleicht auf Spuren von Glyoxylsäure oder Methylglutaconsäure deutet. Im übrigen war nur Essigsäure am Geruch nachweisbar. — Die *unlöslichen Kalksalze* enthielten nur wenig Oxalsäure, die wie gewöhnlich identifiziert wurde.

Der *trans-(normale)-Ester* ließ sich gleicherweise in ein öliges Ozonid verwandeln, dessen Wasserspaltung zu denselben Produkten, nämlich Acetessigester und Glyoxylester bzw. an dessen Stelle Oxalsäure führte. — Die neutralen Ölfraktionen (I bis 140°, II von 160—182° übergehend) färbten sich mit Eisenchlorid rot; Kupferammonsulfat gab Niederschlag von Kupfer-Acetessigester (Schmelzp. 192—193°). Mit Natronlauge verseift liefern beide Fraktionen, namentlich II, Oxalsäure, wodurch die Anwesenheit von Glyoxylsäureester, der unter solchen Umständen in Oxalsäure übergeht[2]), nachgewiesen ist. — Mit Phenylhydrazin erwärmt gab Fraktion I wieder Bis-Phenylmethylpyrazolon:

---

[1]) Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2597 (1883).

[2]) W. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4954 (1907); Böttinger, Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1931 (1880).

Digitized by Google

0,0844 g gaben 11,8 ccm Stickgas bei 13° und 741 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	16,2	16,27

und daneben, in dessen Mutterlauge, fand sich Phenylmethylpyrazolon:

0,0840 g gaben 12,1 ccm Stickgas bei 19° und 731 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	16,1	16,20

An sauren Produkten war nur etwa $^1/_{10}$ Mol. Oxalsäure zu finden.

Dem auf S. 35 entwickelten Plan entsprechend wurden die Dihalogenadditionsprodukte des cis-Methylglutaconsäureesters hergestellt, um die Umsetzung derselben mit Natrium–Malonsäureester oder ähnlichen Verbindungen zu studieren.

Die *Einwirkung von Chlorgas* auf den cis-Ester verläuft langsam, einerlei ob dieser unverdünnt oder in Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstofflösung, mit oder ohne Kontaktsubstanz (Phosphor, molekularem Silber) damit behandelt wird, und führt nicht glatt zu einheitlichen Produkten. Es gelang nur einmal — bei 20—25° in Gegenwart von rotem Phosphor — nahezu reinen *Dichlor-β-methylglutaconsäureester* als orangegelbes Öl, Siedep. 159—161° bei 12 mm, zu erhalten.

0,1306 g gaben 0,2126 CO_2, 0,0602 H_2O und 0,0356 Cl.
0,1349 g „ 0,0372 Cl.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4Cl_2$	Gef.	
C	44,27	44,40	
H	5,95	5,61	
Cl	26,53	27,26	27,58

Meist geht die Chlorierung weiter bis zu einem *Trichlor-β-methylglutaconsäureester.* Er siedet bei 169 bis 171° (11 mm), ferner im Hochvakuum bei 116,5° (0,57 mm); 130° (0,96 mm); 142,0° (1,70 mm); 155,0° (2,70 mm).

0,1409 g gaben 0,2022 CO_2, 0,0606 H_2O und 0,0484 Cl.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_4Cl_3$	Gef.
C	39,28	39,14
H	4,95	4,81
Cl	34,03	34,35

Digitized by Google

Das Dibromid des aus Roh-(cis + trans)-Säuregemisch dargestellten Methylglutaconsäureesters haben Genvresse und ich als nicht destillierbares Öl früher beschrieben. Wir haben jetzt den *Dibrom-β-methylglutarsäurediäthylester* aus reinem cis-Methylglutaconsäureester (40 g) in Chloroform (50 ccm) mit Brom (10 ccm) in Chloroform (20 ccm) bei Eiskühlung bereitet und fanden, daß er im Hochvakuum destillierbar ist. Siedep. 108° (0,11 mm); 116° (0,66 mm); 133° (2,20 mm); 154—156° (11 mm); 159 bis 160° (13 mm).

0,2090 g gaben 0,2154 AgBr.
0,2140 g „ 0,2208 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4Br_2$	Gef.	
Br	44,40	43,86	43,79

Der gebromte Ester setzte sich mit Natriummalonester nicht in die erwarteten Derivate um. Statt dessen verlief die Reaktion so, daß einesteils der Dibromglutarsäureester als 1,2-Dibromverbindung den Natriummalonsäureester in Äthantetracarbonsäureester überführte, andererseits durch Abspaltung von Bromwasserstoff und Ersatz des zweiten Bromatoms durch Hydroxyl aus dem Dibromester ein Ester entstand, den ich unter Vorbehalt als Oxalbuttersäureester ansprechen möchte.

Zu 1,5 g Natrium, gelöst in 40 ccm absolutem Alkohol, wurden 10 g Malonester und dann nach und nach 11,3 g β-Methylglutaconsäureester gegeben. Nach 2 Stunden wurden nochmals 1,5 g Natrium in 40 ccm Alkohol unter Schütteln zugefügt, alsdann mit Wasser versetzt und die neutralen Produkte ausgeäthert. Diese erstarrten zu weißen Krystallen, die, aus Alkohol umgelöst, bei 76° schmolzen und mit *Äthantetracarbonsäuretetraäthylester* $(COOC_2H_5)_2$. $CH.CH(COOC_2H_5)_2$ identisch sind.

0,1087 g gaben 0,2090 CO_2 und 0,0741 H_2O.
0,1123 g „ 0,2180 CO_2 „ 0,0766 H_2O.
0,2140 g „ 0,4065 CO_2 „ 0,1361 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{22}O_8$	Gef.		
C	52,80	52,44	52,94	52,69
H	6,97	7,63	7,63	7,24

Digitized by Google

0,3402 g in 9,62 g Benzol gaben 0,590° Gefrierp.-Depression.
0,1763 g in 24,63 g Chloroform gaben 0,077° Siedep.-Erhöhung.

	Ber.	Gef.	
Molgew.	318	299,7	334,7

Die ausgeätherte wäßrige Lösung gab, nach Ansäuern, an Äther die Hauptmenge des Reaktionsproduktes (70—75 Proz. des angewandten Esters) in Form gelbroter, in Alkali und Soda löslicher Öle ab, welche mit Eisenchlorid violettblaue Färbung gaben, Permanganat reduzierten und selbst im Hochvakuum nur unter beträchtlicher Zersetzung überdestillierten, Siedep. 125,3° (1,6 mm); 163° (5 mm). Die Analysenwerte stimmten daher nur angenähert auf einen Oxalbuttersäureester, auf den die angegebenen Eigenschaften passen würden. Seine Bildung verliefe gemäß dem Schema:

$$\mathrm{COOR.CHBr{-}C(CH_3)Br.CH_2.COOR}$$
$$\longrightarrow \mathrm{COOR.C(OH){=}C(CH_3).CH_2.COOR}.$$

Die Verbindung ist isomer, aber nach ihren Eigenschaften nicht identisch mit dem früher, diese Annalen **345**, 91 (1906), von mir aus dem Dibromester mit Kalilauge dargestellten β-Methyl-α-oxyglutaconsäureester $\mathrm{COOR{-}CHOH{-}C(CH_3){=}CH.COOR}$, welcher unlöslich in Soda und bei gewöhnlichem Druck destillierbar ist. — Eine Oxalbrombuttersäure hatte ich außerdem, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 762 (1893), aus Methylcyclopropendicarbonsäure mit Bromwasser dargestellt.

Über α,β-Dimethylglutaconsäure;

von *Franz Feist.*
(Zum Teil gemeinsam mit *Paul Karl Breuer.*)

Feist und Beyer[1]) hatten durch Methylieren des β-Methylglutaconsäureesters den cis-α,β-Dimethylglutaconsäureester (Siedep. 126—130° bei 13 mm) erhalten, welcher seitdem auf einfachere Art von Bland und Thorpe aus Isodehydracetsäureester zu bereiten gelehrt wurde. Mineralsäure verseift ihn zur trans-(„normalen“) Säure, Schmelzp. 148°, Alkalien zur cis-(„labilen“) Säure vom

[1]) Diese Annalen **345**, 117 (1906).

Digitized by Google

Schmelzp. 103°. Bei Wiederholung der Thorpeschen Methode fanden wir, daß vorteilhaft die *zwei* Atomen entsprechende Natriummenge und überschüssiges Jodmethyl anzuwenden ist, da bei Benutzung nur der halben Natriummenge zuweilen bloß *Mono*methylglutaconsäureester entsteht, bei zwei Atomen Natrium aber stets glatt der dialkylierte Ester in 75% Ausbeute. Bland und Thorpe[1]) geben den Siedepunkt zu 142° (20 mm); wir fanden Siedep. 10 mm = 124—125°; Siedep. 14 mm = 129—130°; Siedep. 20 mm = 139—140° und bei gewöhnlichem Druck = 242—243°.

Die Reinheit des Esters war aus obigen Gründen stets durch Analyse zu kontrollieren.

0,1642 g gaben 0,3693 CO_2 und 0,1215 H_2O.
0,2127 g „ 0,4797 CO_2 „ 0,1618 H_2O.
0,1438 g „ 0,3251 CO_2 „ 0,1101 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.		
C	61,69	61,34	61,50	61,66
H	8,41	8,28	8,51	8,57

Als wir den Ester nach der Methode von Henrich[2]) aus Methylglutaconsäureester mit Natrium und Jodmethyl in Ätherlösung, wie früher schon, darstellten, erhielten wir einmal überraschenderweise Trimethylglutaconsäureester, welcher entsprechend der Thorpeschen Methylierungsregel[3]) als cis-α,α,β-Trimethylglutaconsäureester anzusprechen ist (Siedep. 13 mm = 130—131°).

0,2170 g gaben 0,5046 CO_2 und 0,1711 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_4$	Gef.
C	63,15	63,42
H	8,77	8,82

Den *Ester der trans-(normalen) Dimethylglutaconsäure* haben wir aus der „normalen" Säure (Schmelzp. 148°)

[1]) Journ. chem. Soc. **101**, 1567 (1911).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1663 (1902); Monatsh. **20**, 559 (1899).
[3]) Thorpe u. Wood, Journ. chem. Soc. **103**, 1752 (1913).

Digitized by Google

nach Bland und Thorpe mit Alkohol und Schwefelsäure bereitet. Siedep.$_{15}$ = 129—130° (nach Bland und Thorpe Siedep.$_{21}$ = 141°).

Mol.-Gew.: Ber. 214 Gef. 191,6 184,9

Der Ester addiert Brom schwer; es entweicht reichlich Bromwasserstoff und es entstehen Öle, die sich bei Vakuumdestillation zersetzen.

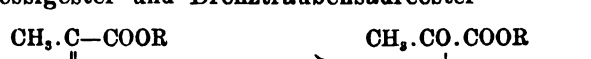
Zu *optischen Spaltversuchen* eignen sich die Alkaloidsalze der beiden geometrisch isomeren Säuren nicht gut. Die Brucin-, Strychnin- und Chininsalze der trans-Säure sind leicht löslich und hinterbleiben beim Eindampfen der Lösung als amorph erstarrende Öle; gleichfalls sind saures und neutrales Strychninsalz und das saure Chininsalz der cis-Säure zu leicht löslich in Wasser, um sie fraktioniert krystallisieren zu können. Nur das neutrale Chininsalz der cis-Säure krystallisiert in Nadelbüscheln von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_4.2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 6H_2O$.

0,1914 g Salz verloren bei 80° getrocknet 0,0213 an Gewicht; das getrocknete Salz gab 0,4365 g CO_2 und 0,1125 H_2O.

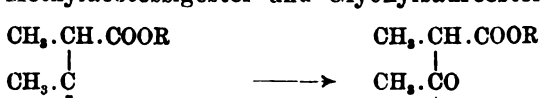
	Ber. für	Gef.
$6H_2O$	11,81	11,12
C	69,63	69,98
H	7,16	7,34

Verhalten gegen Ozon.

Je nach Lage der Doppelbindung im Molekül der geometrisch isomeren α,β-Dimethylglutaconsäuren bzw. ihrer Ester sind bei der Spaltung der Ozonide entweder Acetessigester und Brenztraubensäureester



oder Methylacetessigester und Glyoxylsäureester



Digitized by Google

zu erwarten. Da sich gezeigt hat, daß der Zerfall des cis- und trans-Esters in beiden Richtungen verläuft, so erweisen sich dadurch auch hier beide als Gemenge der desmotropen Verbindungen, doch überwiegt weitaus in beiden die Form mit Doppelbindung zwischen den methyltragenden Kohlenstoffatomen.

In dem bei der Spaltung entstehenden Gemenge der verschiedenen Ketonsäureester ist der Nachweis der einzelnen in diesem Falle beträchtlich erschwert. Acetessigester gibt z. B. mit Eisenchlorid eine rote, Methylacetessigester intensiv blaue Färbung. Ein Gemenge beider Ester färbt rot, und nur beim Verdünnen mit Wasser verrät sich der Methylacetessigester durch einen blauen Ton der Lösung. Ebenso: beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin gibt Acetessigester neben Phenylmethylpyrazolon das sich über 250° zersetzende Bis-Phenylmethylpyrazolon; Methylacetessigester kann eine analoge Verbindung letzterer Art nicht liefern. Somit ist der Nachweis des Acetessigesters in Gemengen beider Ester leichter zu führen als der des Methylacetessigesters. Ferner: Brenztraubensäureester und Glyoxylsäureester zeichnen sich beide dadurch aus, daß sie mit Phenylhydrazinchlorhydrat schon in der Kälte nach kurzer Zeit als Hydrazone krystallinisch ausfallen. Daher kann bei gleichzeitiger Anwesenheit beider in kleinen Mengen auf diesem Wege keiner für sich isoliert werden. — Der Brenztraubensäureester gibt ferner eine charakteristische Farbreaktion bei Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und konz. Nitroprussidnatriumlösung. Die Lösung wird rasch blauviolett und auf Zusatz von Essigsäure tritt eine Vertiefung der Farbe ein. Ist aber der Brenztraubenester mit Acetessigester vermischt, so wird selbst bei Überschuß des ersteren keine Blaufärbung beobachtet, und es entsteht nur eine nicht charakteristische Rotfärbung. Im Gemenge mit Methylacetessigester wird die Nitroprussidnatriumreaktion erst rot, dann bald braun, und geht zuletzt in Grün über. — Acetessigester wurde stets

Digitized by Google

nachgewiesen; Methylacetessigester nur bei einzelnen Versuchen. Brenztraubensäureester konnte als solcher nicht für sich identifiziert werden, Glyoxylsäureester nur in Form von Oxalsäure in den wasserunlöslichen Calciumsalzen. Bemerkenswert ist, daß oft beträchtliche Mengen der neutralen Ozonidspaltprodukte aus α,β-Dimethylglutaconsäureester bestanden. Da die Ozonisierung vollständig war, mußte sich dieser Ester aus seinem Ozonid unter Wiederherstellung der Lückenbindung neu gebildet haben. Dementsprechend konnte auch aus den löslichen Calciumsalzen die α,β-Dimethylglutaconsäure isoliert werden.

Die beiden isomeren Ester addieren Ozon nicht gerade leicht; der trans-Ester noch wesentlich schwerer als der cis-Ester. Bei Anwendung von Starkozon bleibt es dann aber nicht bei Bildung des normalen Ozonids, sondern es entstehen Perozonide, in welchen vielleicht Sauerstoff auch an die Carboxäthylgruppen angelagert ist.

Ozonspaltung des cis-(labilen) α,β-Dimethylglutaconsäureesters. 10 g in 100 g Essigester gelöster Ester wurden in Kältemischung $2^1/_2$ Tage mit *starkem* Ozon behandelt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein farbloses, in Wasser unlösliches Ozonid zurück.

0,1700 g gaben 0,2924 CO_2 und 0,1022 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_7$	für $C_{11}H_{18}O_6$	Gef.
C	50,38	47,48	47,20
H	6,87	6,47	6,68

Somit sind vier Atome Sauerstoff addiert worden.

Bei Behandlung mit gewaschenem schwachen Ozon ist 2—3stündige Einwirkung pro Gramm Ester bis zur Sättigung erforderlich. Das Ozonid wird als klare Flüssigkeit in 97% Ausbeute erhalten. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung langsam in der Wärme, Fehlingsche und Fuchsinschwefligsäurelösung sofort in der Kälte, gab mit Silbernitrat eine in Salpetersäure lösliche Fällung, mit Calciumchlorid und Natriumacetat bloß eine

Digitized by Google

Trübung und zersetzt sich mit konz. Schwefelsäure unter Bräunung. Bei der Zersetzung durch Schütteln oder kurzes Erwärmen mit Wasser entsteht Kohlensäure, und in der wäßrigen Lösung, worin die neutralen Spaltprodukte als Öl suspendiert sind, ist Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar. Der durch Neutralisieren mit Calciumcarbonat gefällte Niederschlag enthielt neben Oxalsäure nur noch geringe Mengen flüchtiger Säure.

Das Filtrat mit den löslichen Kalksalzen, dem die neutralen Produkte mit Äther entzogen waren, lieferte bei genauer Zersetzung mit Schwefelsäure hauptsächlich Dimethylglutaconsäure, daneben gelegentlich mit Dampf flüchtige Säure, deren Reaktionen gegen Silberlösung, Kalkwasser und Phenylhydrazin auf Glyoxylsäure deuten. — Die neutralen Öle wurden fraktioniert. Von vielen Versuchen ihrer Verarbeitung seien die folgenden herausgegriffen.

I. Fraktion 1. 40—60°, meist Äther; Jodoformreaktion.

Fraktion 2. 60—90°, keine Eisenchloridfärbung; mit salzs. p-Nitrophenylhydrazin gelbe Fällung, Schmelzp. 175°, in verd. Natronlauge kirschrot löslich.

Fraktion 3. 90—160°; rotbraune Eisenchloridfärbung, beim Verdünnen rehbraun (ähnlich dem Gemisch von Methylacetessigester und Brenztraubenester). Mit Phenylhydrazinüberschuß 2 Stunden erwärmt, erstarrt das Gemisch beim Verreiben mit Äther zu Bisphenylmethylpyrazolon (Nachweis von Acetessigester). Aus dessen Mutterlauge hinterbleibt eine sehr geringe Menge eines bei 116° schmelzenden Körpers, welcher mit Eisenchlorid keine Pyrazolblaureaktion gibt, also kein Phenylmethylpyrazolon sein kann. Seine gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Bichromat oder Eisenchlorid rotviolett, was auf Gegenwart von Glyoxylsäurephenylhydrazon deutet. Andererseits ist die Verbindung in Natronlauge unlöslich und färbt sich nicht damit; dies spricht gegen Anwesenheit von Brenztraubensäureester-Phenylhydrazon. — Ein anderer Teil der Fraktion 3 gab mit p-Nitrophenylhydrazin Fällung von Methyläthylketon-p-nitrophenylhydrazon, gelbe Nädelchen, die roh bei 120° (statt 128°) schmolzen.

0,0592 g gaben 9,9 ccm Stickstoff (16°, 757 mm).

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N_3$	Gef.
N	20,29	19,67

Digitized by Google

Das Methyläthylketon ist Spaltprodukt des Methylacetessigesters.

Fraktion 4. 160—235°; mit $FeCl_3$ wie vorige Fraktion. Mit Phenylhydrazin wurde wieder Bis-phenylmethylpyrazolon, mit essigsaurem p-Nitrophenylhydrazin das bei 215° schmelzende[1]) p-Nitrophenylmethylpyrazolon, welches beim Kochen mit Eisenchlorid keine Blaufärbung gibt.

0,0881 g gaben 14,9 ccm N (20°, 750 mm).

	Ber. für $C_{10}H_9O_3N_3$	Gef.
N	19,18	19,44

Fraktion 5. 235—260°; die Hauptmenge war Dimethylglutaconsäureester.

II. Die nach dem Vorlauf zwischen 160—195° destillierenden fünf Fraktionen färbten sich sämtlich mit Eisenchlorid violett. Die Analysen zeigen, daß Gemenge von Acetessig- und Methylacetessigester, namentlich diesmal letzterer, vorliegen:

Fraktion 2: 160—177°. 0,2249 g gaben 0,4660 CO_2 und 0,1614 H_2O.

Fraktion 3: 177—182°. 0,1113 g gaben 0,2344 CO_2 und 0,0823 H_2O.

	Ber. für Acetessigester	Ber. für Methylacetessigester	Gef.	
C	55,38	58,33	56,51	57,44
H	7,69	8,33	8,03	8,27

Mit Phenylhydrazin erwärmt lieferten diese Fraktionen ein Pyrazolon vom Schmelzp. 113—114°, während ein bereitetes Vergleichspräparat aus Methylacetessigester und Phenylhydrazin, also 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon bei 120—121° schmolz.

Ozonisierung des trans-(„normalen") α,β-Dimethylglutaconsäureesters. In 15 g Ester, in 150 g Essigester gelöst, mußten bei gewöhnlicher Temperatur 74 Stunden lang Starkozon eingeleitet werden, bis Soda-Permanganat nicht mehr entfärbt wurde. Die Ozonisierung ging also wesentlich schwerer als beim cis-Ester. Nach Abdunsten des Essigesters blieben 15,7 g dickes Öl zurück, das beim Aufbewahren stetig an Gewicht verlor. Der Analyse nach sind im ganzen sechs Atome Sauerstoff anaddiert worden.

[1]) Schmelzp. 218°. — D. R. P. 61794 der Höchster Farbwerke. Frdl. III, 926.

Digitized by Google

0,1822 g gaben 0,2075 CO_2 und 0,0677 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_{10}$	Gef.
C	42,56	42,81
H	5,85	5,73

15 g Ozonid, mit 120 g Wasser $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, gab etwas Kohlensäure ab und löste sich bis auf wenige Öltropfen. Die Lösung gab keine Wasserstoffsuperoxydreaktion, reduzierte Fehlingsche und Silberlösung und gab starke Jodoformreaktion. Von den Fraktionen der bei gewöhnlichem Druck destillierten *neutralen Spaltprodukte* enthielten die bis 79° übergehenden Alkohol und ein wenig Aceton (Trübung mit p-Nitrophenylhydrazin). Letzteres ging hauptsächlich bis 85° über und gab starke Jodoformreaktion und dicke p-Nitrophenylhydrazonfällung (Schmelzp. 170°). In den Destillaten von 89—120° und 140—180° war weder Brenztraubensäure noch Glyoxylsäure durch die bekannten Reaktionen nachweisbar. Fraktion 180—200° bestand aus Acetessigester.

0,2024 g gaben 0,4108 CO_2 und 0,1455 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{10}O_3$	Gef.
C	55,38	55,35
H	7,69	7,98

Die löslichen Calciumsalze lieferten beim Zersetzen nur Essigsäure, die gefällten Kalksalze bestanden bis auf Spuren organischer Bestandteile nur aus Carbonat.

Die Spaltung des „normalen“ Esters lieferte also fast ausschließlich Acetessigester, und Aceton und Kohlensäure als dessen Bruchstücke. Der Unterschied zwischen beiden isomeren Estern ist mehr gradueller als prinzipieller Natur, und nichts läßt auf verschiedene Konstitution im Sinne des Gegensatzes der „normalen“ Formel zu der mit Doppelbindung schließen. Wenn von verschiedener Konstitution gesprochen werden darf, ist dies nur in dem Sinne zulässig, daß die Doppelbindung zwischen α,β- und β,γ-Stellung wechselt, bzw. das labile Wasserstoffatom tautomer hin- und herschwingt.

Digitized by Google

Zusammenfassung der Erfahrungen über die Umlagerung von Hydrazoverbindungen, nebst Betrachtungen über Möglichkeiten ihrer Deutung;

von *Paul Jacobson.*

[Mitteilung aus dem Laboratorium des Hofmannhauses.]

(Eingelaufen am 20. März 1921.)

---

1. *Geschichtliches.* Wenn auch schon 1845 Zinin[1]) aus Azobenzol das Benzidin erhielt, so muß man doch die eigentliche Entdeckung der Umlagerung von Hydrazoverbindungen in das Jahr 1863 verlegen und A. W. Hofmann[2]) zuschreiben. Denn während Zinin das Benzidin als unmittelbares Reduktionsprodukt des Azobenzols auffaßte und in der bei seinem Verfahren eingeschalteten Behandlung mit Schwefelsäure nur ein Mittel zur Reinigung erblickte, zeigte erst Hofmann, daß die Reduktion des Azobenzols mit alkoholischem Schwefelammonium zum Hydrazobenzol führt, und daß dieses dann durch Säuren in das ihm isomere Benzidin verwandelt wird.

Welch eigenartigen Vorgang diese Isomerisation bedeutet, erhellte aus dem kurz zuvor (1862) von Fittig[3]) erbrachten Nachweis, daß das Benzidin ein Diaminoderivat des Diphenyls ist, daß also bei seiner Bildung eine direkte Verknüpfung zweier Benzolkerne erfolgt. Die Ermittelung der Stellung (1874), welche die beiden Aminogruppen zur Verknüpfungsstelle einnehmen, verdanken wir G. Schultz[4]), der ferner 1878 entdeckte[5]),

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [1] **36**, 93 (1845).

[2]) Proceed. of the Royal Soc. London **12**, 576 (1863). Jahresber. **1863**, 424.

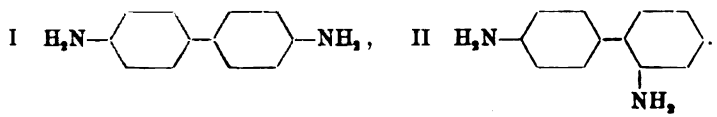
[3]) Diese Annalen **124**, 282 (1862).

[4]) Diese Annalen **174**, 227 (1874).

[5]) H. Schmidt, G. Schultz, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1754 (1878).

Digitized by Google

daß bei der Umlagerung des Hydrazobenzols sich neben dem Benzidin in kleinerer Menge ein zweites Diaminodiphenyl — „Diphenylin" — bildet, und auch für dieses 1881 die Stellung der NH_2-Gruppen festlegte[1]). Seitdem sind wir berechtigt, dem Benzidin die Formel I, dem Diphenylin die Formel II beizulegen:



Bekanntlich hat die Bildung von Diaminoderivaten der Diphenylreihe aus Hydrazoverbindungen der Benzolreihe sich als ein sehr verallgemeinerungsfähiger Vorgang erwiesen[2]), der auch erhebliche technische Bedeutung gewann, als infolge der Entdeckung der „Kongofarbstoffe" das Benzidin und mehrere seiner Analogen wichtige Zwischenprodukte der Farbstoffindustrie wurden.

Daß indessen in diesem Vorgang allein das Umlagerungsbestreben der Hydrazokörper keineswegs erschöpfend gekennzeichnet war, daß vielmehr seine voreilige Annahme in manchen Fällen zu irrtümlicher struktureller Deutung der Umlagerungsprodukte geführt hatte, zeigte sich 1892. In diesem Jahre erbrachte ich[3]) gemeinschaftlich mit W. Fischer den Nachweis, daß ein parasubstituiertes Hydrazobenzol — das 4-Äthoxyhydrazobenzol — sich zu einem Substitutionsderivat des *o*-Amino-diphenylamins isomerisiert. Zugleich fand Täuber[4]) diese Umlagerungsart an einem zweifach parasubstituierten Hydrazobenzol — dem 4,4'-Dimethyl-hydrazobenzol — auf, und O. N. Witt[5]) beobachtete mit

[1]) Diese Annalen **207**, 318, 348 (1881).

[2]) Vgl. Zitate in Meyer-Jacobsons Lehrb. d. Organ. Chem. Bd. II, Tl. II (bearbeitet von A. Reissert. Leipzig. 1903), S. 21.

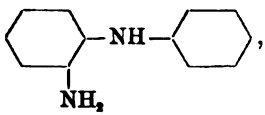
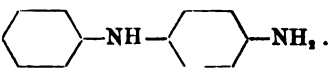
[3]) P. Jacobson, W. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 992, 1002, 1012 (1892). — S. ferner P. Jacobson, F. C. Fertsch, W. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 681 (1893).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1019 (1892).

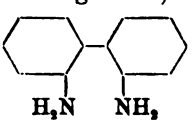
[5]) O. N. Witt, Chr. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1013 (1892).

Digitized by Google

Christoph Schmidt Umlagerung in derselben Richtung bei einem Paraderivat des α-Benzolhydrazo-naphthalins. — Ein Jahr später konnte ich[1]) mit mehreren Mitarbeitern zeigen, daß auch Substitutionsderivate des *p*-Amino-diphenylamins durch die Umlagerung parasubstituierter Hydrazobenzole gebildet werden können. — Durch diese Untersuchungen traten also zu dem Benzidin und Diphenylin als Stammformen der Amine, zu denen Hydrazokörper sich isomerisieren können, das *o*-Amino-diphenylamin (III) und p-Amino-diphenylamin (IV) hinzu[2]):

III  , IV  .

Als Derivate des *o*-Amino-diphenylamins entpuppten sich einige schon bekannte Umlagerungsprodukte von Hydrazoverbindungen der Benzolreihe, für die früher die Auffassung als Abkömmlinge des 2,2′-Diamino-diphenyls:

V 

in Betracht gezogen war[3]). Den ersten Nachweis, daß primäre Diamine von solcher Stellung der Aminogruppen aus Hydrazokörpern hervorgehen können, erbrachten 1903 Meisenheimer und Witte[4]) in der Naphthalinreihe.

---

[1]) P. Jacobson, F. Henrich, J. Klein, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 688 (1893); P. Jacobson, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 699 (1895).

[2]) Das *o*-Amino-diphenylamin selbst wurde 1894 von E. Nölting und A. Mayer [Chemiker-Zeitung **18**, 1095 (1894)] in kleiner Menge als Produkt der Umlagerung von Hydrazobenzol unter besonderen Bedingungen (Einwirkung von Chlorwasserstoff in Benzol) beobachtet. — S. auch Dziurzyński, Anzeiger der Akad. d. Wiss. in Krakau **1908**, 401.

[3]) Vgl.: Täuber, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1020 (1892). — W. Levin, Dissertation „Über Umlagerungsprodukte symmetrischer, di-para-halogenierter Hydrazobenzole" (Berlin 1900), S. 16.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4153 (1903). — Vgl. ferner Vesely, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 136 (1905).

Digitized by Google

Über die Auffindung der „Umlagerung unter Abstoßung von Substituenten“ vgl. S. 83, 84.

2. *Systematische Verfolgung der Umlagerungserscheinung.*

Die „Hydrazo-Umlagerung“ — so sei kurz die Umlagerung der Hydrazokörper bezeichnet — kann, wie aus der Übersicht in Abschn. 1 hervorgeht, recht viele Gestalten annehmen. Maßgeblich für die Richtungen, die sie einschlägt, sind in erster Linie Gegenwart und Verteilung von Substituenten in den aromatischen Kernen beiderseits der Hydrazogruppe — NH.NH —. Nachdem ich 1892 gefunden hatte, daß die alte Anschauung, nach der sie stets zu primären Diaminen der Diphenylreihe führen sollte, irrig war, stellte ich mir die Aufgabe, durch planmäßige Bearbeitung den Einfluß der Substituenten nach deren chemischer Natur und Stellung klarzulegen. Durch eine große Zahl von Mitarbeitern wurde ich in den Stand gesetzt, die Untersuchung auf mehr als ein halbes Hundert einzelner Fälle auszudehnen. Die letzte Veröffentlichung über die erzielten Ergebnisse ist vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienen[1]). Die heute vorliegende Abhandlung hat den Zweck, einen Überblick über den Versuchsstand zu geben und die Gesetzmäßigkeiten, die sich erkennen ließen, darzulegen.

Zwei Ziele sind bei der experimentellen Durchführung der Aufgabe stets im Auge behalten worden: möglichst vollständige Aufarbeitung der Reaktionsgemische und Sicherung der Struktur[2]) für die einzelnen Umlagerungsprodukte durch eingehende Untersuchung ihres Verhaltens oder Vergleich mit Präparaten, die in durchsichtigen Synthesen erhältlich sind. Denn es sollte ver-

---

[1]) A. **427**, 142 ff. (1922). — S. daselbst in Fußnote 1 auf S. 142 die Zitate der früheren Veröffentlichungen.

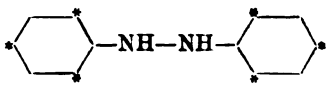
[2]) Vgl. in dieser Hinsicht besonders: Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 681, 690 (1893); **28**, 2541 (1895); **36**, 4074, 4079, 4086 (1903). Diese Annalen **287**, 129 (1895); **303**, 304 (1898); **427**, 151, 152, 161, 162, 164, 171—173, 187, 188, 200, 201 (1922).

Digitized by Google

mieden werden, daß aus einem zufällig leicht zu fassenden Umlagerungsprodukt allein ein Urteil über die Umlagerungsrichtung abgegeben werde. Nach Möglichkeit beschränkt sollte auch die Übertragung der Konstitutionsauffassung von einem Fall zum anderen durch Analogieschlüsse werden, da aus der älteren Literatur die Gefahr solcher Schlüsse deutlich zu ersehen war.

Meine Untersuchungen beziehen sich nur auf die „Morphologie" der Hydrazoumlagerung, d. h. auf die Ermittelung der Gestalt, welche ihr Endzustand bei bestimmter struktureller Beschaffenheit des Ausgangsstoffs annimmt. Inwieweit sich daraus Schlüsse auf ihren „Mechanismus" — also auf den Weg, der zum Endzustand führt, — ziehen lassen, wird in den Abschnitten 10 bis 13 erörtert, die sich an die Aufstellung der morphologischen Gesetzmäßigkeiten anschließen.

3. *Die Formen der Hydrazo-Umlagerung.* Vergleicht man die Strukturformeln der Hydrazoverbindungen mit denjenigen ihrer Umlagerungsprodukte, so ist ersichtlich, daß die Umlagerung danach strebt, aus den sekundären Iminogruppen des Hydrazokörpers unter Trennung ihrer Stickstoffatome primäre Aminogruppen zu bilden, indem der hierfür notwendige Wasserstoff den aromatischen Kernen entnommen wird, zwischen welche die Hydrazogruppe eingeschaltet ist. Den Beobachtungen zufolge sind es nur ortho- und para-ständige Wasserstoffatome, die hierfür in Anspruch genommen werden (in der Formel VI des einfachsten Hydrazokörpers mit Sternchen bezeichnet). Daraus ergeben sich fünf Formen der Um-

VI 

lagerung als theoretisch ableitbar, die sämtlich bei geeigneter Substitution beobachtet worden sind.

Zwei Hauptfälle sind hierbei als möglich zu unterscheiden:

Digitized by Google

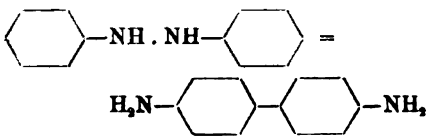
I. Beide Iminogruppen werden zu Aminogruppen; die beiden aromatischen Kerne verlieren daher je ein Wasserstoffatom und vereinigen sich miteinander an den entblößten Stellen. Es entstehen mithin Diaminoderivate von diphenyloiden Kohlenwasserstoffen.

II. Nur eine Iminogruppe verwandelt sich in eine Aminogruppe; nur ein aromatischer Kern verliert also ein Wasserstoffatom, dessen Platz nun von der Gruppe —NH.Ar aufgesucht wird, die sich von ihrem Partner loslösen muß. So entstehen Monoaminoderivate von Diarylaminen.

Die erste Umlagerungsart, deren einfachstes und bekanntestes Beispiel die Bildung von Benzidin aus Hydrazobenzol ist, kann man als diphenyloide Umlagerung bezeichnen. Die Beziehung der zweiten zur ersten habe ich durch die Benennung „halbe Benzidin-Umlagerung" oder kürzer „Semidin-Umlagerung" auszudrücken versucht[1]).

Die diphenyloide Umlagerung kann drei Formen annehmen, je nachdem beiden aromatischen Kernen je ein paraständiges Wasserstoffatom oder beiden je ein orthoständiges oder endlich dem einen ein paraständiges, dem anderen ein orthoständiges entnommen wird:

Ia. *p,p-diphenyloide* Umlagerung, nach dem einfachsten Beispiel:



(A)

gewöhnlich *Benzidin-Umlagerung* genannt;

Ib. *o,o-diphenyloide* Umlagerung (bisher nur in der Naphthalinreihe beobachtet), z. B.:

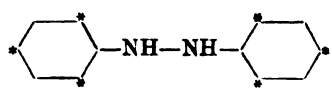
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1007 (1892); **26**, 700 (1893).

Digitized by Google

mieden werden, daß aus einem zufällig leicht zu fassenden Umlagerungsprodukt allein ein Urteil über die Umlagerungsrichtung abgegeben werde. Nach Möglichkeit beschränkt sollte auch die Übertragung der Konstitutionsauffassung von einem Fall zum anderen durch Analogieschlüsse werden, da aus der älteren Literatur die Gefahr solcher Schlüsse deutlich zu ersehen war.

Meine Untersuchungen beziehen sich nur auf die „Morphologie" der Hydrazoumlagerung, d. h. auf die Ermittelung der Gestalt, welche ihr Endzustand bei bestimmter struktureller Beschaffenheit des Ausgangsstoffs annimmt. Inwieweit sich daraus Schlüsse auf ihren „Mechanismus" — also auf den Weg, der zum Endzustand führt, — ziehen lassen, wird in den Abschnitten 10 bis 13 erörtert, die sich an die Aufstellung der morphologischen Gesetzmäßigkeiten anschließen.

3. *Die Formen der Hydrazo-Umlagerung.* Vergleicht man die Strukturformeln der Hydrazoverbindungen mit denjenigen ihrer Umlagerungsprodukte, so ist ersichtlich, daß die Umlagerung danach strebt, aus den sekundären Iminogruppen des Hydrazokörpers unter Trennung ihrer Stickstoffatome primäre Aminogruppen zu bilden, indem der hierfür notwendige Wasserstoff den aromatischen Kernen entnommen wird, zwischen welche die Hydrazogruppe eingeschaltet ist. Den Beobachtungen zufolge sind es nur ortho- und para-ständige Wasserstoffatome, die hierfür in Anspruch genommen werden (in der Formel VI des einfachsten Hydrazokörpers mit Sternchen bezeichnet). Daraus ergeben sich fünf Formen der Um-

VI 

lagerung als theoretisch ableitbar, die sämtlich bei geeigneter Substitution beobachtet worden sind.

Zwei Hauptfälle sind hierbei als möglich zu unterscheiden:

Digitized by Google

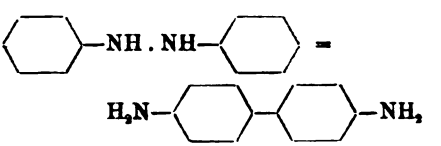
I. Beide Iminogruppen werden zu Aminogruppen; die beiden aromatischen Kerne verlieren daher je ein Wasserstoffatom und vereinigen sich miteinander an den entblößten Stellen. Es entstehen mithin Diaminoderivate von diphenyloiden Kohlenwasserstoffen.

II. Nur eine Iminogruppe verwandelt sich in eine Aminogruppe; nur ein aromatischer Kern verliert also ein Wasserstoffatom, dessen Platz nun von der Gruppe —NH.Ar aufgesucht wird, die sich von ihrem Partner loslösen muß. So entstehen Monoaminoderivate von Diarylaminen.

Die erste Umlagerungsart, deren einfachstes und bekanntestes Beispiel die Bildung von Benzidin aus Hydrazobenzol ist, kann man als diphenyloide Umlagerung bezeichnen. Die Beziehung der zweiten zur ersten habe ich durch die Benennung „halbe Benzidin-Umlagerung" oder kürzer „Semidin-Umlagerung" auszudrücken versucht[1]).

Die diphenyloide Umlagerung kann drei Formen annehmen, je nachdem beiden aromatischen Kernen je ein paraständiges Wasserstoffatom oder beiden je ein orthoständiges oder endlich dem einen ein paraständiges, dem anderen ein orthoständiges entnommen wird:

Ia. *p,p-diphenyloide* Umlagerung, nach dem einfachsten Beispiel:



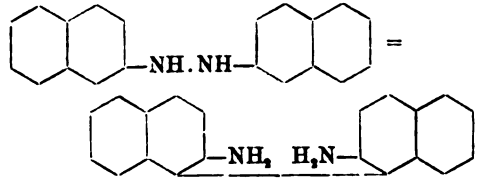
(A)

gewöhnlich *Benzidin-Umlagerung* genannt;

Ib. *o,o-diphenyloide* Umlagerung (bisher nur in der Naphthalinreihe beobachtet), z. B.:

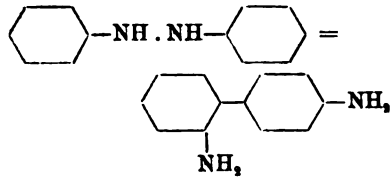
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1007 (1892); **26**, 700 (1893).

Digitized by Google



(B)

Ic. *o,p-diphenyloide* Umlagerung, nach dem einfachsten Beispiel:

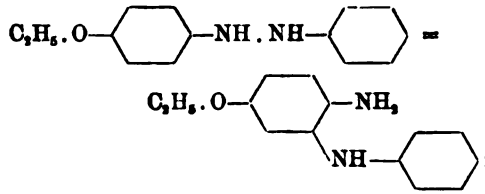


(C)

Diphenylin-Umlagerung genannt.

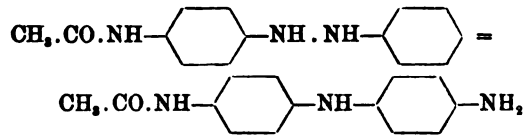
Bei der Semidinumlagerung sind nur zwei Formen möglich, da es sich um Wanderung nur eines Wasserstoffatoms handelt, das entweder orthoständig oder paraständig sein kann:

IIa. *Orthosemidin-Umlagerung*, z. B.:



(D)

IIb. *Parasemidin-Umlagerung*, z. B.:



(E)

Die hier gegebenen Gleichungen sind darin unvollständig, daß die Säure, welche die Umlagerung bewirkt, nicht in sie eingeführt ist. Aber es ist meines Erachtens

Digitized by Google

zurzeit nicht möglich, sie auf einwandfreie Weise in die Gleichungen einzusetzen. Wir wissen zwar, daß die auf der rechten Seite formulierten Amine in Form ihrer Salze aus der Umlagerung hervorgehen; aber wir wissen nicht, ob die auf der linken Seite formulierten Hydrazoverbindungen in den Umlagerungsvorgang als Salze[1]) eintreten[2]). Darum erscheint es mir einstweilen zweckmäßig, die Säuremoleküle auf beiden Seiten der Gleichungen wegzulassen.

Bei obiger Ableitung ist vorausgesetzt, daß die in den aromatischen Kernen vorhandenen Substituenten erhalten bleiben, daß also die Umlagerung eine Isomerisation bedeutet. Es können nun noch Vorgänge sich abspielen, deren Produkte nicht isomer mit den angewandten Hydrazoverbindungen sind. Daß die zur Umlagerung dienenden Agenzien außer der Umlagerung durch sekundäre Vorgänge Veränderungen innerhalb der substituierenden Gruppen, wie Verseifung von Acetamino zu Amino oder von Acetoxy zu Oxy, bewirken können, brauchte zwar kaum erwähnt zu werden. Hervorzuheben ist aber die Erscheinung, daß zuweilen Substituenten vollständig eliminiert werden, indem sie — analog wie nach der obigen Ableitung die Wasserstoffatome — ihre Plätze zur Herstellung der diphenyloiden Bindung (Hauptfall I) oder zum Eingriff eines Restes —NH.Ar (Hauptfall II) hergeben. Diesen Vorgang bezeichne ich als *Umlagerung unter Abstoßung*[3]). Er ist zuerst in der

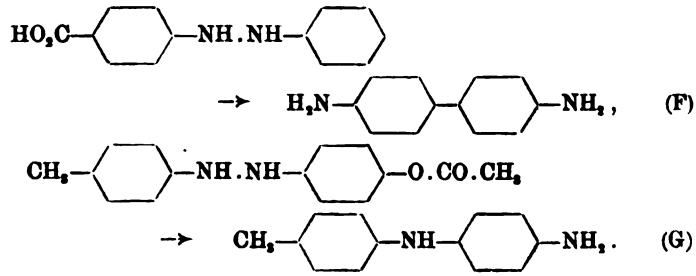
[1]) Vgl. Wieland, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 492 (1912).

[2]) A. v. Weinberg — Kinetische Stereochemie (Braunschweig, 1914), S. 70 — nimmt dies an, m. E. ohne ausreichenden experimentellen Unterlagen. — Vgl. auch van Loon, Rec. trav. chim. **23**, 97 (1904).

[3]) Früher — diese Annalen **303**, 294 (1898) — nannte ich ihn „Umlagerung unter *Abspaltung*". Da indessen bei den hierhergehörigen Untersuchungen vielfach auch von der Spaltung der Hydrazokörper in Monamine (durch Sprengung der Hydrazogruppe) zu reden ist, so erscheint es mir zweckmäßiger, den Anklang „Spaltung" und „Abspaltung" zu vermeiden.

Digitized by Google

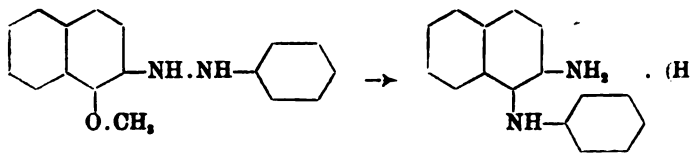
Benzolreihe von Nölting und Werner[1]), dann von mir[2]) beobachtet worden, und zwar unter Inanspruchnahme von Parasubstituenten, wobei er zur Benzidin- oder zur Parasemidinbildung führen kann, z. B.:



(F)

(G)

In der Naphthalinreihe haben Nölting, Grandmougin und Freimann[3]) auch Beispiele der Abstoßung von Orthosubstituenten unter Orthosemidinbildung beschrieben, z. B.:



(H)

Von den verschiedenen Richtungen, die nach vorstehendem für die Umlagerung eines Hydrazokörpers möglich sind, wird zuweilen tatsächlich nur eine eingeschlagen. Häufiger aber ist der Fall, daß mehrere Umlagerungsvorgänge sich nebeneinander abspielen[4]).

4. *Die umlagernden Agenzien.* Zur Hervorrufung der Hydrazoumlagerung dienen fast stets Mineralsäuren,

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2356 (1890).

[2]) Vgl.: Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2680 (1896); diese Annalen **303**, 298 (1898); **427**, 146, 147 (1922).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1378 (1909); vgl. dazu Jacobson, diese Annalen **369**, 5 (1909).

[4]) Vgl. diese Annalen **303**, 295, 305 (1898) ein Beispiel für Umlagerung nach vier Richtungen.

Digitized by Google

und zwar Schwefelsäure oder Salzsäure. Doch ist der praktische Anwendungsbereich des Verfahrens, die fertigen Hydrazoverbindungen durch einfache Behandlung mit Säuren umzulagern, nicht sehr groß. Denn bei den parasubstituierten Hydrazokörpern bewirken Säuren außer der Umlagerung oder ausschließlich eine andere Umwandlung:

$$2Ar{-}NH.NH{-}Ar' = Ar{-}N{:}N{-}Ar' + Ar.NH_2 + H_2N.Ar', \quad (J)$$

d. h. gleichzeitige Oxydation zum entsprechenden Azokörper und Reduktion zu Monaminen[1]).

Es hat sich herausgestellt, daß man dieser störenden Reaktion entgehen kann, wenn man die Wirkung der Säuren in Gegenwart eines Reduktionsmittels vor sich gehen läßt. Als Agens von allgemeinster Anwendbarkeit hat sich salzsaure Zinnchlorürlösung eingebürgert. Bei ihrer Anwendung ist es auch nicht erforderlich, die Hydrazoverbindung zu isolieren; vielmehr erweist es sich in vielen Fällen als sehr praktisch, den entsprechenden Azokörper direkt diesem Agens darzubieten[2]), das dann sowohl die Reduktion zum Hydrazokörper wie auch — in dessen Entstehungszustand — die Umlagerung besorgt. Zu unterscheiden sind hauptsächlich die folgenden Ausführungsformen:

a) Der in Alkohol gelöste bzw. suspendierte Azokörper wird allmählich in eine erwärmte salzsaure Zinnchlorürlösung eingetragen[3]) („Jacobsons normale Bedingungen").

b) Man erwärmt den Azokörper in alkoholischer Lösung zunächst ohne Zusatz von Salzsäure mit

---

[1]) Vgl.: Melms, Ber. d. d. chem. Ges. 3, 554 (1870); Calm, Heumann, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1181 (1880); Heumann, Mentha, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1689 (1886); Friebel, Rassow, J. pr. [2] 63, 446, 451 (1901); Brand, Wirsing, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1759, 1765 (1912).

[2]) Vgl. H. Schmidt u. G. Schultz, diese Annalen 207, 330 (1881).

[3]) Vgl. diese Annalen 287, 105, 110, 128 (1895).

Digitized by Google

Zinnchlorür bis zur Entfärbung und fügt dann Salzsäure hinzu[1]) („Witts Bedingungen").

c) Man löst oder suspendiert den Hydrazokörper in Alkohol, fügt in der Kälte salzsaure Zinnchlorürlösung hinzu und läßt etwa 24 Stunden stehen[2]) („Täubers Bedingungen").

Bei diesem Verfahren fällt begreiflicherweise ein Teil des Hydrazokörpers der reduktiven Spaltung in Monamine:

$$Ar—NH.NH—Ar' + 2H = Ar.NH_2 + H_2N.Ar' \qquad (K)$$

anheim; man erhält also ein Gemisch von „Umlagerungsbasen" und „Spaltungsbasen", zuweilen freilich — bei großer Spaltungsneigung — nur Spaltungsbasen[3]). Doch bietet die Trennung der Spaltungsbasen von den Umlagerungsbasen, da sie meist durch Wasserdampf- oder Vakuumdestillation bequem ausführbar ist, keine Schwierigkeiten. Die Ausführungsform c begünstigt am meisten die Umlagerung im Vergleich zur Spaltung und empfiehlt sich daher in Fällen von starker Spaltungstendenz.

Der Versuchsbestand, der im Abschn. 5 tabellarisch zusammengestellt wird, ist größtenteils durch Anwendung des Zinnchlorür-Verfahrens, in einer geringeren Zahl von Fällen durch einfache Behandlung mit Mineralsäuren angesammelt worden.

Nur kurz sei erwähnt, daß in der Literatur auch Angaben über Umlagerung durch andere Agenzien vorliegen. Als saure Agenzien[4]) können noch schweflige

[1]) Vgl. O. N. Witt u. v. Helmolt, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2352 (1894).

[2]) Vgl. Täuber, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1022 (1892).

[3]) Vgl. dazu diese Annalen 287, 126 (1895).

[4]) Vgl.: Melms, Ber. d. d. chem. Ges. 3, 554 (1870); D. Stern, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 379 (1884); Bandrosky, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1181 (1884); Clève, Bull. soc. chim. [2] 45, 188 (1886); Rassow u. Rühlke, J. pr. [2] 65, 97 (1902); F. Sachs u. Whitacker, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1433 (1902); Bucherer u. Seyde, J. pr. [2] 77, 408, 412 (1908); Simonyi, Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2657 (1914).

Digitized by Google

Säure bzw. Disulfit, organische Säuren und Chloride oder Anhydride von solchen, Benzaldehyd mit Zinkchlorid aufgeführt werden. Schwefelkohlenstoff[1]) bewirkt zuweilen Orthosemidinumlagerung, indem er zugleich mit den Orthosemidinen unter Bildung cyclischer Thioharnstoffe reagiert. Hervorzuheben ist der bisher vereinzelte, von Meisenheimer und Witte[2]) beobachtete Fall der Umlagerung von β-Hydrazonaphthalin durch warmes Alkali, weil hier das die Umlagerung herbeiführende Agens mit den Aminogruppen des entstehenden Diaminodiphenyls ebensowenig in Reaktion treten kann, wie mit den Iminogruppen des Ausgangsstoffs[3]).

5. *Tabellarische Zusammenstellung der einzelnen Versuchsergebnisse.* Um den Überblick zu erleichtern, lasse ich hier Zusammenstellungen in Tabellenform folgen. Diese sollen nicht etwa sämtliche, in der Literatur sich findenden Beobachtungen über Hydrazoumlagerung registrieren; vielmehr verzeichnen sie nur solche Beispiele, bei denen man die Struktur der Umlagerungsprodukte als genügend gesichert und den Überblick über den Gesamtverlauf annähernd als erzielt betrachten darf. Die Beispiele sind daher zum größeren Teil meinen eigenen Untersuchungen (vgl. Abschn. 2, zweiter Absatz) entnommen, zum kleineren Teil den Arbeiten der Fachgenossen, die zugleich mit mir die Semidinumlagerung auffanden (vgl. Abschn. 1), und älteren oder neueren Untersuchungen anderer Autoren, bei denen die eben gekennzeichneten Erfordernisse als einigermaßen erfüllt gelten können.

---

[1]) Jacobson u. Hugershoff, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3843 (1903).

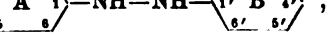
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**.4156, 4161 (1903).

[3]) Vielleicht ist das treibende Moment in diesem Fall die große Neigung des Naphthalinkerns, sich diphenyloid miteinander zu verknüpfen. Wir wissen ja aus manchen Beobachtungen, daß diese Neigung bei Naphthalinderivaten größer ist, als bei entsprechenden Benzolderivaten.

Digitized by Google

Die in die Tabellen aufgenommenen Beobachtungen beziehen sich sämtlich auf ähnliche, aber nicht auf völlig gleiche Versuchsbedingungen. Es wäre ja erwünscht, ein Vergleichsmaterial zu besitzen, das sich durchgehends auf genau gleicher Versuchsanordnung aufbaut. Aber dieser Wunsch ist wohl nur für gewisse Teilgebiete erfüllbar[1]), die einander sehr ähnliche Hydrazokörper umfassen. Für das Gesamtgebiet mußte man von ihm absehen; denn die Verschiedenartigkeit der Substituenten bringt es mit sich, daß man die Versuchsbedingungen mehr oder weniger den Erfordernissen des Einzelfalles anpassen muß. Alle Versuche beziehen sich aber, wie schon im Abschn. 4 hervorgehoben wurde, auf die Umlagerung im wäßrigen oder alkoholischen mineralsauren Medium, ihr weitaus größter Teil auf die Umlagerung durch salzsaure Zinnchlorürlösung in Alkohol. In mehreren Fällen ist ermittelt worden[2]), daß die verschiedenen Ausführungsformen dieses Verfahrens in qualitativer Hinsicht zum gleichen Ergebnis führen, auch das gegenseitige Mengenverhältnis der einzelnen Umlagerungsprodukte nicht sehr bedeutend beeinflussen, dagegen erhebliche Veränderungen in dem quantitativen Verhältnis von Umlagerung zu Spaltung bedingen.

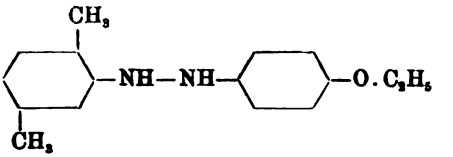
Die Tabelle I (S. 90—97) umfaßt Hydrazokörper der Benzolreihe. An die erste Vertikalkolumne, welche die Ordnungsnummer des Beispiels enthält, schließen sich zwei Spalten an, in denen die vorhandenen *Substituenten* des Hydrazobenzols nach Art, Zahl und Stellung verzeichnet sind. Hierfür ist das Bezifferungsschema VII zugrunde gelegt; die Angabe „$2CH_3$ (2,5) in A, $C_2H_5.O$ (4′) in B" würde also z. B. den Hydrazokörper VIII

VII  ,

[1]) Vgl. diese Annalen **287**, 105 ff. (1895).

[2]) Vgl. diese Annalen **287**, 127, 177 (1895); **303**, 362, 363 (1898); **367**, 306 (1909); **427**, 154, 155, 165, 166, 189 (1922); Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 891 Anm., 893 (1898); **36**, 3859, 3871—3872 (1903).

Digitized by Google

VIII 

bedeuten. Es muß nochmals betont werden, daß man in vielen Fällen nicht vom Hydrazokörper selbst, sondern vom entsprechenden Azokörper ausgegangen ist (vgl. Abschn. 4); die Hydrazokörper, welche die Tabelle anführt, sind also zum Teil für sich nicht bekannt, in manchen Fällen (z. B. 20, 22) wohl überhaupt nicht isolierbar.

Die folgenden vier Spalten (4—7) geben darüber Rechenschaft, welche *Formen der Umlagerung* beobachtet wurden. In ihnen bedeutet ein *dreifacher Strich* Eintritt der betreffenden Umlagerung als Hauptreaktion, ein *doppelter Strich* Nebenreaktion in immerhin namhaftem Betrage, ein *einfacher Strich* Nebenreaktion in sehr untergeordnetem Maßstab; ein *Fragezeichen* bedeutet, daß zwar Anhaltspunkte für das Eintreten dieser Umlagerungsart gewonnen wurden, ohne daß aber die Isolierung ihres Produkts (als solches oder in Derivaten) gelungen ist; eine *Null* zeigt an, daß sich gar keine Handhabe für Annahme der betreffenden Umlagerungsart ergeben hat. Bei der Spalte für Orthosemidinbildung ist ferner der „dirigierende Parasubstituent“ [1]) — d. h. derjenige Parasubstituent, aus dessen Kern das für die Orthosemidinbildung nötige Wasserstoffatom entnommen wird, — hinzugefügt, sofern Versuche vorliegen, die eine solche Entscheidung zulassen. — Sind die Striche nicht eingeklammert, so heißt dies, daß die zugehörige Umlagerungsart *ohne Abstoßung* eines Substituenten sich abspielt, während *Einklammerung der Striche* „Umlagerung *unter Abstoßung*“ bedeutet. Welcher Substituent abgestoßen wird, ergibt sich aus der achten Spalte.

Die neunte Spalte läßt den Grad der *Spaltungsneigung* erkennen. Ein *dreifacher Strich* bedeutet einen so hohen Grad von Spaltbarkeit, daß Umlagerungsprodukte überhaupt nicht gewonnen werden konnten; ein *doppelter Strich* zeigt starke, aber die Feststellung der Umlagerungsart doch nicht ausschließende Spaltungsneigung, ein *einfacher Strich* mäßige oder geringe Spaltungsneigung an.

Die zehnte Spalte endlich bringt die zugehörigen *Literaturnachweise*. Bei denjenigen, welche auf die Untersuchungen von mir und meinen Schülern hinweisen, sind die Autorennamen weggelassen, bei den übrigen angegeben.

[1]) Vgl. diese Annalen **427**, 146 (1922).

Digitized by Google

Tabelle I. Hydrazokörper

Nr.	Substituenten in		Umlagerung			
	A	B	p,p-diphenyloid	o,p-diphenyloid	o-Sem.	p-Sem.
1	0	0	|||	||	0	0
2	CH_3 (2)	0	|||	0	?	0
3	CH_3 (3)	0	|||	0	?	0
4	CH_3 (4)	0	0	?	||| (CH_3)	?
5	$2CH_3$ (3,5)	0	|||	0	0	0
6	CH_3 (2)	CH_3 (2′)	|||	|	0	0
7	CH_3 (3)	CH_3 (3′)	|||	0	?	0
8	CH_3 (4)	CH_3 (4′)	0	0	||| (CH_3)	0
9	CH_3 (2)	CH_3 (3′)	|||	0	0	0
10	C_2H_5 (2)	C_2H_5 (2′)	|||	0	0	0
11	Cl (4)	0	(||)	|||	|| (Cl)	|
12	Br (4)	0	(|)	|||	|| (Br)	|
13	J (4)	0	(?)	|||	|| (J)	0
14	Cl (2)	Cl (2′)	||	0	0	0
15	Cl (3)	Cl (3′)	|||	0	0	0
16	Cl (4)	Cl (4′)	0	0	||| (Cl)	0

Digitized by Google

der Benzolreihe.

Abstoßung von	Spaltungsneigung	Literatur	Nr.
0	|	A. 307, 307. — A. W. Hofmann, J. 1863, 424. Fittig, A. 124, 282. G. Schultz, A. 174, 227; 207, 318, 330, 348. H. Schmidt, G. Schultz, B. 11, 1754. van Loon, R. 23, 62. Lapworth, Soc. 93, 2187. Bodenstein, D.R.P. 172569 (Frdl. 8, 118).	1
0	|	B. 28, 2544, 2557. — Bayer & Co., Aktges. f. Anilinf., D.R.P. 52839 (Frdl. 2, 422).	2
0	|	B. 28, 2549, 2557. — Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 54599 (Frdl. 2, 435).	3
0	|	A. 303, 376.	4
0	|	A. 427, 204.	5
0	|	G. Schultz, B. 17, 467. Nölting, P. Werner, B. 23, 3253. G. Schultz, G. Rohde, F. Vicari, A. 352, 111. van Loon, C. 1908 II, 1169.	6
0	|	B. 28, 2553, 2557. — A. Goldschmidt, B. 11, 1626. Buchka, Schachtebeck, B. 22, 837. G. Schultz, Rohde, C. 1902 II, 1447.	7
0	| oder ||	Melms, B. 3, 554. G. Schultz, B. 17, 472. Täuber, B. 25, 1019.	8
0	|	G. Schultz, B. 17, 471. F. Mayer, K. Freitag, B. 54, 848.	9
0	|	G. Schultz, B. 17, 473.	10
Cl	|	A. 303, 305; 307, 320. B. 36, 4089.	11
Br	|	A. 303, 319.	12
J?	|	A. 303, 330. — Nölting, P. Werner, B. 23, 3255.	13
0	|	P. Cohn, B. 33, 3551.	14
0	|	Laubenheimer, B. 8, 1625. G. Schultz, B. 17, 465.	15
0	||	Calm, Heumann, B. 13, 1181. G. Schultz, B. 17, 464. W. Levin, Dissertation (vgl. A. 427, 149, Fußnote), S. 19. Wilberg, B. 35, 955.	16

Digitized by Google

Tabelle I

Nr.	Substituenten in		Umlagerung			
	A	B	p,p-diphenyloid	o,p-diphenyloid	o-Sem.	p-Sem.
17	Br (4)	Br (4′)	0	0	||| (Br)	0
18	2 Br (3,5)	2 Br (3′;5′)	||	|	0	0
19	J (4)	CH_3 (4′)	0	0	||| (CH_3)	0
20	OH (2)	0	0	0	0	0
21	OH (3)	0	|||	0	0	0
22	OH (4)	0	0	0	0	0
23	OH (3)	OH (3′)	|||	0	0	0
24	O.C_2H_5 (2)	0	|||	0	0	?
25	O.CH_3 (3)	0	|||	0	?	0
26	O.CH_3 (4)	0	0	0	||| (O.CH_3)	||
27	O.C_2H_5 (4)	0	0	0	||| (O.C_2H_5)	||
28	2 O.CH_3 (3,4)	0	(|)	0	||| (O.CH_3)	?
29	O.CH_3 (2)	O.CH_3 (2′)	|||	0	0	0
30	O.C_2H_5 (4)	O.C_2H_5) (4′)	0	0	0	0
31	O.C_2H_5 (4)	O.C_2H_5) (2′)	0	0	?	||
32	O.C_2H_5 (2), CH_3 (5)	0	|||	0	0	0
33	O.C_2H_5 (4), CH_3 (3)	0	0	0	||| (O.C_2H_5)	|
34	O.C_2H_5 (4), CH_3 (2)	0	0	0	|||	|||
35	O.C_2H_5 (2)	CH_3 (4′)	0	|||	?	||
36	O.C_2H_5 (4)	CH_3 (2′)	(?)	0	|| (O.C_2H_5)	|||
37	O.C_2H_5 (4)	CH_3 (3′)	0	0	||| (O.C_2H_5)	|||
38	O.C_2H_5 (4)	CH_3 (4′)	0	0	|| (O.C_2H_5)	0
39	O.C_2H_5 (2), CH_3 (5)	CH_3 (2′)	||	0	0	0
40	O.C_2H_5 (2), CH_3 (5)	CH_3 (3′)	||	0	0	0
41	O.C_2H_5 (2), CH_3 (5)	CH_3 (4′)	0	|||	0	||

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Abstoßung von	Spaltungsneigung	Literatur	Nr.
0	||	G. Schultz, B. 17, 465. W. Levin, Dissertation (vgl. A. 427, 149, Fußnote), S. 65.	17
0	|	R. Meyer, W. Meyer, K. Taeger, B. 53, 2035, 2045.	18
0	||	A. 427, 151.	19
0	|||	B. 36, 4111, 4112.	20
0	|	B. 36, 4113, 4114.	21
0	|||	A. 303, 343. B. 36, 4110, 4111.	22
0	|	Elbs, Kirsch, J. pr. [2] 67, 270.	23
0	|	B. 36, 4072, 4075.	24
0	|	B. 36, 4076, 4080.	25
0	|	B. 29, 2681, 2685.	26
0	|	B. 25, 992; 26, 681, 688; 31, 891 Anm., 895. A. 287, 145.	27
O.CH_3	|	B. 29, 2680, 2687, 2689, 2690.	28
0	|	Starke, J. pr. [2] 59, 211. Bodenstein, D.R.P. 172569 (Frdl. 8, 119).	29
0	||	A. 287, 219.	30
0	|	A. 287, 216.	31
0	|	Nölting, P. Werner, B. 23, 3263.	32
0	|	A. 287, 147.	33
0	|	A. 287, 155. B. 31, 891 Anm., 895.	34
0	|	A. 369, 7.	35
O.C_2H_5 ?	|	A. 287, 163. B. 36, 3859.	36
0	|	A. 287, 170.	37
0		A. 287, 177; 427, 161.	38
0	|	Noelting, P. Werner, B. 23, 3264.	39
0	|	B. 27, 2703.	40
0	|	B. 27, 2703, 2706. A. 369, 19.	41

Digitized by Google

Tabelle I

Nr.	Substituenten in		Umlagerung			
	A	B	p,p-diphenyloid	o,p-diphenyloid	o-Sem.	p-Sem.
42	$O.C_2H_5$ (4), CH_3 (3)	CH_3 (2′)	0	0	|||($O.C_2H_5$)	||
43	$O.C_2H_5$ (4), CH_3 (3)	CH_3 (3′)	0	0	|||($O.C_2H_5$)	|
44	$O.C_2H_5$ (4), CH_3 (3)	CH_3 (4′)	0	0	|||($O.C_2H_5$)	0
45	$O.C_2H_5$ (4), CH_3 (2)	CH_3 (2′)	0	0	0	|||
46	$O.C_2H_5$ (4), CH_3 (2)	CH_3 (3′)	0	0	0	|||
47	$O.C_2H_5$ (4), CH_3 (2)	CH_3 (4′)	0	0	||	0
48	$O.C_2H_5$ (2), $2CH_3$ (3,5)	CH_3 (4′)	0	|||	?	|
49	$O.C_2H_5$ (2), CH_3 (5)	$2CH_3$ (2′,4′)	0	||	0	|||
50	$O.C_2H_5$ (4)	Br (2′)	0	0	||	|||
51	$O.C_2H_5$ (4)	Br (3′)	0	0	|||	?
52	$O.C_2H_5$ (4)	Br (4′)	0	0	|||($O.C_2H_5$)	0
53	$O.CO.CH_3$ (4)	0	(||)	|||	0	0
54	$O.CO.CH_3$ (4)	CH_3 (4′)	0	0	||| (CH_3)	(||)
55	$O.CO.CH_3$(4), CH_3(3)	CH_3 (4′)	0	0	||| (CH_3)	(||)
56	$O.CO.CH_3$ (4)	Br (4′)	0	0	?	(|)
57	CO_2H (2)	0	|||	0	0	0
58	CO_2H (4)	0	(|||)	0	?	0
59	CO_2H (2)	CO_2H (2′)	|||	0	0	0
60	CO_2H (3)	CO_2H (3′)	|||	|	0	0
61	CO_2H(3), $O.CH_3$(4′)	0	0	0	(||)($O.CH_3$)	0

Digitized by Google

(Fortsetzung).

Abstoßung von	Spaltungsneigung	Literatur	Nr.
0	|	A. 287, 189.	42
0	|	A. 287, 195.	43
0	|	A. 287, 201; 427, 182.	44
0	||	A. 287, 204.	45
0	||	A. 287, 207.	46
0	||	A. 278, 209.	47
0	|	A. 369, 24.	48
0	|	A. 369, 31.	49
0	|	B. 36, 3864.	50
0	|	B. 36, 3867.	51
0	||	A. 427, 164.	52
$O.CO.CH_3$	|	A. 303, 341. B. 36, 4088.	53
$O.CO.CH_3$	||	A. 427, 171.	54
$O.CO.CH_3$	||	A. 427, 177.	55
$O.CO.CH_3$	||	A. 427, 184.	56
0	|	Paal, B. 24, 3062.	57
CO_2H	|	A. 303, 384.	58
0	|	Griess, B. 7, 1612; 21, 983. Bad. Anilin- u. Sodafabr., D.R.P. 43524 (Frdl. 2, 449). Löwenherz, B. 25, 2797. Bülow, v. Redern, B. 31, 2574. G. Schultz, G. Rohde, F. Vicari, A. 352, 129.	59
0	|	Griess, B. 7, 1610. G. Schultz, A. 196, 25. Höchster Farbw., D.R.P. 69541 (Frdl. 3, 26).	60
CO_2H	||	A. 427, 198.	61

Digitized by Google

Tabelle I

Nr.	Substituenten in		Umlagerung			
	A	B	p,p-diphenyloid	o,p-diphenyloid	o-Sem.	p-Sem.
62	SO_3H (4)	0	(|||)	0	0	0
63	SO_3H (3)	SO_3H (3')	||	0	0	0
64	SO_3H (3), CH_3 (6)	SO_3H (3'), CH_3 (6')	|||	0	0	0
65	SO_3H (3), OH (6)	0	|||	0	0	0
66	SO_3H(3), $O.C_2H_5$(6)	0	|||	0	0	0
67	NH_2 (2)	0	0	0	0	0
68	NH_2 (4)	0	0	0	0	|||
69	NH_2 (3)	NH_2 (3')	|||	0	0	0
70	$N(CH_3)_2$ (4)	0	0	|||	|	0
71	$N(CH_3)_2$ (4)	$N(CH_3)_2$ (4')	0	0	0	0
72	$N(CH_3)_2$ (4)	NH_2 (4')	0	0	0	0
73	$N(CH_3)_2$ (4)	CH_3 (4')	0	0	||| (CH_3)	0
74	$N(CH_3)_2$ (4)	$O.C_2H_5$ (4')	0	0	||| ($O.C_2H_5$)	0
75	$NH(CO.CH_3)$ (4)	0	0	0	0	|||
76	$NH(CO.CH_3)$ (4)	$N(CH_3)_2$ (4')	0	0	0	0
77	$NH(CO.CH_3)$ (4)	CH_3 (4')	0	0	0	0
78	$NH.CO.CH_3$ (4), CH_3 (3)	CH_3 (2')	0	|||	0	|

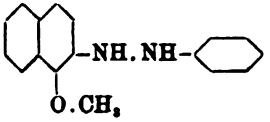
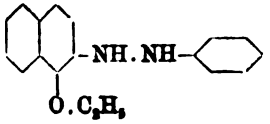
Digitized by Google

(Fortsetzung).

Abstoßung von	Spaltungsneigung	Literatur	Nr.
SO_3H	|	Nölting, P. Werner, B. **23**, 3256.	62
O	|	Mahrenholz, Gilbert, A. **202**, 338. Brunnemann, A. **202**, 347. G. Schultz, A. **207**, 314. Limpricht, B. **23**, 1052; A. **261**, 310. Elbs, Wohlfahrt, J. pr. [2] **66**, 560.	63
O	|	F. Bender, G. Schultz, B. **19**, 3234. Helle, A. **270**, 361. Elbs, Wohlfahrt, J. pr. [2] **66**, 560.	64
O	|	Weinberg, B. **20**, 3171.	65
O	|	Weinberg, B. **20**, 3175.	66
O	|||	F. H. Witt, B. **45**, 2383.	67
O	||	Martius, Griess, Z. **1866**, 136. Barbier, Sisley, Bl. [2] **33**, 1232.	68
O	|	Elbs, O. Kopp, Z. El. Ch. **5**, 110. Elbs, Wohlfahrt, J. pr. [2], **66**, 561.	69
O	|	A. **303**, 353.	70
O	|||	A. **427**, 194.	71
O	|||	A. **427**, 194.	72
O	||	Soc. **65**, 879; A. **427**, 187.	73
O	||	A. **427**, 187.	74
O	||	A. **303**, 362.	75
O	|||	A. **427**, 194.	76
O	|||	A. **427**, 153 Anm. 3.	77
O	|	A. **427**, 200.	78

Digitized by Google

Tabelle II. Hydrazokörper der Naphthalinreihe.

Nr.	Formel	Umlagerung				Abstoßung von	Literatur	Nr.
		p,p-di-phenyloid	o,o-di-phenyloid	o-Sem.	p-Sem.			
79		III	III	0	0	0	Nietzki, Goll. B 18, 3254. Veselý, B. 38, 136.	79
80		0	III	0	0	0	A. 427, 195. Meisenheimer, Witte, B. 36, 4155.	80
81		0	0	(III)	0	$O.CH_3$	A. 369, 5. Nölting, Grandmougin, Freimann, B. 42, 1378, 1388.	81
82		0	0	(III)	0	$O.C_2H_5$	A. 369, 5. Nölting, Grandmougin, Freimann, B. 42, 1378, 1385.	82

Digitized by Google

83		0	0	III ($O.C_2H_5$)	0	0	B. 31, 895. O. N. Witt, Chr. Schmidt, B. 25, 1013. O. N. Witt, v. Helmolt, B. 27, 2351.
84		0	0	III ($O.C_2H_5$)	III	0	B. 31, 898, 899, 905.
85		0	0	III	0	0	O. N. Witt, Buntrock, B. 27, 2360.
86		0	0	III ($O.C_2H_5$)	0	0	O. N. Witt, v. Helmolt, B. 27, 2353.
87		0	0	(III)	0	$O.CO.CH_3$	A. 369, 5. Nölting, Grandmougin, Freimann, B. 42, 1878, 1879.

Digitized by Google

Die Tabelle II (S. 98 u. 99) verzeichnet Hydrazokörper der Naphthalinreihe. Sie ist im großen und ganzen ebenso eingerichtet wie Tabelle I. Nur sind — des leichteren Verständnisses wegen — hier die vollen Formeln der Versuchskörper aufgeführt. Ferner findet sich unter den Spalten, welche die eintretenden Umlagerungsformen anzeigen, an Stelle derjenigen für o,p-diphenyloide Umlagerung („Diphenylin-Umlagerung"), die in der Naphthalinreihe bisher nicht mit Sicherheit festgestellt ist, eine solche für o,o-diphenyloide Umlagerung, für die wiederum in der Benzolreihe kein Bedarf war. Endlich ist die Kolumne „Spaltungsneigung" hier weggefallen, da zu ihrer Ausfüllung nicht genügende Unterlagen vorhanden sind.

6. *Ergänzungen zu den Tabellen.* Die Tabellen umfassen nur solche Beispiele, bei denen der Eintritt irgendeiner der im Abschn. 3 aufgezählten Umlagerungsformen überhaupt möglich erscheint, d. h. bei denen o- oder p-Stellen zur Hydrazogruppe frei bzw. durch abstoßbare Substituenten eingenommen sind. Zu erwähnen ist noch der Fall, daß alle sechs o- bzw. p-Stellen (vgl. die Sterne in Formel VI) durch nicht abstoßbare Substituenten besetzt sind. Einen Fall dieser Art bietet das 2,4,6,2′,4′,6′-Hexamethyl-hydrazobenzol (Hydrazomesitylen) dar; er ist von G. Schultz[1]) mit dem Ergebnis untersucht worden, daß es nicht gelingt, eine Umlagerung zu bewirken.

Sodann ist zu ergänzen, daß auch mehrere Hydrazokörper untersucht worden sind, in denen die Wasserstoffatome der Hydrazogruppe durch Alkyle oder dgl. vertreten sind. Die geprüften Beispiele[2]) zeigen, daß, wenn die beiden p-Stellen frei sind, wenn also Benzidinumlagerung zu erwarten ist, diese in der Tat sich abspielt.

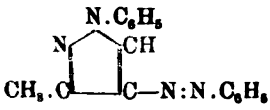
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 477 (1884).

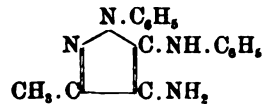
[2]) Vgl.: Wieland u. Gambarjan, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1503 (1906); Rassow, J. pr. [2] **84**, 262, 330 (1911); Wieland u. E. Haas, Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1337 (1920); vgl. auch Kehrmann u. Micewicz, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2644, 2650 (1912).

Digitized by Google

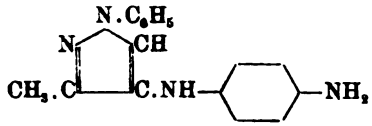
Endlich ist noch der Fall zu streifen, daß die Hydrazogruppe in einen heterocyclischen Kern eingreift. Michaelis und Schäfer[1]) erhielten aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-pyrazol (Formel IX) durch saure Reduktion je nach den Bedingungen das *o*-Semidin X oder das *p*-Semidin XI; hier wirkt also



IX

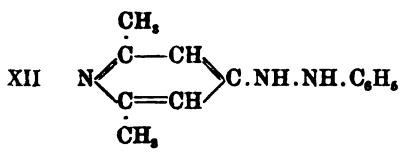


X



XI

der heterocyclische Kern, der in der 4-Stellung zum Eingriffsort der Hydrazogruppe — ob man nun nach rechts oder links herumzählt — tertiären Stickstoff enthält, analog wie ein Benzolkern, dessen p-Stellung durch einen die Semidinbildung begünstigenden Substituenten eingenommen wird. — In auffallendem Gegensatz dazu wird das 2,6-Dimethyl-4-benzolhydrazo-pyridin (XII) nach



XII

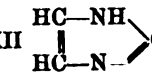
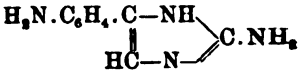
Marckwald und Rudzik[2]) durch Zinn und Salzsäure weder umgelagert noch gespalten. — Der Glyoxalinkern wiederum wirkt nach neueren Beobachtungen von Pyman[3]) ähnlich dem Benzolkern. Denn aus Azoderivaten vom Typus XIII wurden in reichlicher Menge benzidinartige Diamine, wie XIV, erhalten. Wenn aber die p-Stelle des Phenyls durch Brom besetzt ist, erfolgt

[1]) Diese Annalen **407**, 231—232, 260, 270 (1915).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1118 (1903).

[3]) Vgl.: Fargher, Pyman, Journ. chem. Soc. **115**, 222, 224, 238, 244, 250, 257 (1919); Pyman, Ravald, Journ. chem. Soc. **117**, 1428 (1920).

Digitized by Google

XIII  , XIV 

in geringem Umfang Abstoßung von Brom zwecks Ermöglichung der Benzidin-Umlagerung; daneben tritt Umlagerung ohne Abstoßung ein und führt zu einem Produkt, das wahrscheinlich ein *o*-Semidin darstellt.

7. An der Hand der Tabellen kann nun *der Bereich der verschiedenen Umlagerungsformen* (vgl. Abschn. 3) — insoweit die Verhältnisse bisher untersucht sind — folgendermaßen umschrieben werden:

A. Die p,p-diphenyloide Umlagerung (Benzidin-Umlagerung) bildet, wenn beide Parastellen des umzulagernden Hydrazokörpers frei sind, stets die Hauptreaktion (vgl. die Beispiele 1—3, 5—7, 9, 10, 14, 15, 18, 21, 23—25, 29, 32, 39, 40, 57, 59, 60, 63—66, 69, 79).

Sie tritt zuweilen ein, wenn eine Parastelle durch einen abstoßbaren Substituenten besetzt ist, und zwar als Hauptreaktion bei CO_2H und SO_3H (Nr. 58, 62), als Nebenreaktion bei Halogen, Alkoxyl und Acetoxyl (Nr. 11—13, 28, 36, 53), bei Alkoxyl aber keineswegs immer (vgl. Nr. 26, 27, 31, 33, 34, 37, 42, 43, 45, 46, 50, 51, 83, 84).

Die Struktur der als Benzidinanaloga betrachteten Diamine ist teils durch Rückführung auf Benzidin selbst[1]) sichergestellt, teils dadurch, daß die Entamidierung die zu erwartenden Abkömmlinge des Diphenyls ergab[2]), teils auch durch Vergleich mit Verbindungen, die durch Substitution aus Benzidin hervorgehen[3]). Freilich bleiben noch mehrere Fälle übrig, in denen die Annahme der benzidinartigen Struktur nur auf einem Analogieschluß beruht,

[1]) Vgl.: Griess, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1611 (1874); 21, 983 (1888). — Paal, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3063 (1891).

[2]) Vgl.: Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2548, 2551, 2556 (1895); 36, 4074, 4079, 4082 (1903). Diese Annalen 427, 206 (1922). — S. ferner: G. Schultz, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 468 (1884). — Nietzki, Goll, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3256 (1885). — G. Schultz, G. Rohde, F. Vicari, diese Annalen 352, 111 (1906). — F. Mayer, K. Freitag, Ber. d. d. chem. Ges. 54, 848 (1921).

[3]) Vgl. P. Cohn, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3552 (1900).

Digitized by Google

der aber im Hinblick auf die Eigenschaften der Stoffe unbedenklich erscheint.

B. Die o,o-diphenyloide Umlagerung kann in der Naphthalinreihe sowohl bei freien (Nr. 79) wie bei besetzten Parastellen (Nr. 80) eintreten, während sie in der Benzolreihe selbst bei beiderseitiger Parasubstitution noch niemals beobachtet werden konnte[1]).

C. Die o,p-diphenyloide Umlagerung (Diphenylin-Umlagerung) tritt als Hauptreaktion in der Benzolreihe bei einfacher Parasubstitution durch Halogen, Acetoxyl oder Dimethylamino (Nr. 11—13, 53, 70) ein, ferner, wenn sich in einem Kern Methyl parastständig, im anderen Äthoxyl orthoständig befindet (Nr. 35, 41, 48, 49).

Als Nebenreaktion begleitet sie zuweilen, wenn beide Parastellen frei sind, die Benzidinumlagerung (Nr. 1, 6, 18, 60).

Einen vereinzelten Fall[2]) bietet das Beispiel Nr. 78, in welchem Diphenylinumlagerung als Hauptvorgang bei einfacher Parasubstitution durch Acetylamino und Gegenwart zweier nicht parastständiger Methyle sich abspielt.

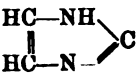
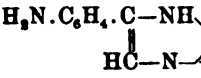
Als Nebenreaktion tritt die Diphenylinumlagerung bei Hydrazokörpern mit beiderseits freier Parastellung neben der Benzidinumlagerung wahrscheinlich auch in manchen Fällen auf, bei denen die bisherige Untersuchung nur zur Abscheidung der leichter isolierbaren Benzidine geführt hat, bei denen daher einstweilen die Tabellenspalte „o,p-diphenyloid" mit 0 ausgefüllt werden mußte. Bemerkenswert ist indes, daß sie in demjenigen Beispiel der Naphthalinreihe (79), das nach Analogie mit der Benzolreihe ein Diaminodinaphthyl mit Diphenylinstellung als Nebenprodukt ergeben sollte, nicht einzutreten scheint, sondern durch die o,o-diphenyloide Umlagerung[3]) ersetzt wird.

Die Struktur der aus einfach parasubstituierten Hydrazobenzolen hervorgehenden Diphenyline ist durch eine besondere Untersuchung ermittelt[4]).

---

[1]) Vgl. diese Annalen 427, 148—151 (1922).
[2]) Vgl. dazu diese Annalen 427, 201 (1922)
[3]) Vgl. Veselý, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 137 (1905).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4086 ff. (1903).

Digitized by Google

XIII  , XIV 

in geringem Umfang Abstoßung von Brom zwecks Ermöglichung der Benzidin-Umlagerung; daneben tritt Umlagerung ohne Abstoßung ein und führt zu einem Produkt, das wahrscheinlich ein *o*-Semidin darstellt.

7. An der Hand der Tabellen kann nun *der Bereich der verschiedenen Umlagerungsformen* (vgl. Abschn. 3) — insoweit die Verhältnisse bisher untersucht sind — folgendermaßen umschrieben werden:

A. Die p,p-diphenyloide Umlagerung (Benzidin-Umlagerung) bildet, wenn beide Parastellen des umzulagernden Hydrazokörpers frei sind, stets die Hauptreaktion (vgl. die Beispiele 1—3, 5—7, 9, 10, 14, 15, 18, 21, 23—25, 29, 32, 39, 40, 57, 59, 60, 63—66, 69, 79).

Sie tritt zuweilen ein, wenn eine Parastelle durch einen abstoßbaren Substituenten besetzt ist, und zwar als Hauptreaktion bei CO_2H und SO_3H (Nr. 58, 62), als Nebenreaktion bei Halogen, Alkoxyl und Acetoxyl (Nr. 11—13, 28, 36, 53), bei Alkoxyl aber keineswegs immer (vgl. Nr. 26, 27, 31, 33, 34, 37, 42, 43, 45, 46, 50, 51, 83, 84).

Die Struktur der als Benzidinanaloga betrachteten Diamine ist teils durch Rückführung auf Benzidin selbst[1]) sichergestellt, teils dadurch, daß die Entamidierung die zu erwartenden Abkömmlinge des Diphenyls ergab[2]), teils auch durch Vergleich mit Verbindungen, die durch Substitution aus Benzidin hervorgehen[3]). Freilich bleiben noch mehrere Fälle übrig, in denen die Annahme der benzidinartigen Struktur nur auf einem Analogieschluß beruht,

[1]) Vgl.: Griess, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1611 (1874); 21, 983 (1888). — Paal, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3063 (1891).

[2]) Vgl.: Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2548, 2551, 2556 (1895); 36, 4074, 4079, 4082 (1903). Diese Annalen 427, 206 (1922). — S. ferner: G. Schultz, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 468 (1884). — Nietzki, Goll, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3256 (1885). — G. Schultz, G. Rohde, F. Vicari, diese Annalen 352, 111 (1906). — F. Mayer, K. Freitag, Ber. d. d. chem. Ges. 54, 848 (1921).

[3]) Vgl. P. Cohn, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3552 (1900).

Digitized by Google

der aber im Hinblick auf die Eigenschaften der Stoffe unbedenklich erscheint.

B. Die o,o-diphenyloide Umlagerung kann in der Naphthalinreihe sowohl bei freien (Nr. 79) wie bei besetzten Parastellen (Nr. 80) eintreten, während sie in der Benzolreihe selbst bei beiderseitiger Parasubstitution noch niemals beobachtet werden konnte[1]).

C. Die o,p-diphenyloide Umlagerung (Diphenylin-Umlagerung) tritt als Hauptreaktion in der Benzolreihe bei einfacher Parasubstitution durch Halogen, Acetoxyl oder Dimethylamino (Nr. 11—13, 53, 70) ein, ferner, wenn sich in einem Kern Methyl parastädig, im anderen Äthoxyl orthoständig befindet (Nr. 35, 41, 48, 49).

Als Nebenreaktion begleitet sie zuweilen, wenn beide Parastellen frei sind, die Benzidinumlagerung (Nr. 1, 6, 18, 60).

Einen vereinzelten Fall[2]) bietet das Beispiel Nr. 78, in welchem Diphenylinumlagerung als Hauptvorgang bei einfacher Parasubstitution durch Acetylamino und Gegenwart zweier nicht parastädiger Methyle sich abspielt.

Als Nebenreaktion tritt die Diphenylinumlagerung bei Hydrazokörpern mit beiderseits freier Parastellung neben der Benzidinumlagerung wahrscheinlich auch in manchen Fällen auf, bei denen die bisherige Untersuchung nur zur Abscheidung der leichter isolierbaren Benzidine geführt hat, bei denen daher einstweilen die Tabellenspalte „o,p-diphenyloid" mit 0 ausgefüllt werden mußte. Bemerkenswert ist indes, daß sie in demjenigen Beispiel der Naphthalinreihe (79), das nach Analogie mit der Benzolreihe ein Diaminodinaphthyl mit Diphenylinstellung als Nebenprodukt ergeben sollte, nicht einzutreten scheint, sondern durch die o,o-diphenyloide Umlagerung[3]) ersetzt wird.

Die Struktur der aus einfach parasubstituierten Hydrazobenzolen hervorgehenden Diphenyline ist durch eine besondere Untersuchung ermittelt[4]).

---

[1]) Vgl. diese Annalen **427**, 148—151 (1922).
[2]) Vgl. dazu diese Annalen **427**, 201 (1922)
[3]) Vgl. Veselý, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 137 (1905).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4086 ff. (1903).

Digitized by Google

D. Die Orthosemidin-Umlagerung tritt als wesentliche Reaktion in der Benzolreihe bei einfacher Parasubstitution durch Methyl oder Alkoxyl ein (Nr. 4, 26 bis 28, 33, 34, 37, 42, 43, 50, 51, 61); in der α-Benzolhydrazo-naphthalin-Reihe ist das gleiche für Alkoxyl festgestellt (Nr. 83 und 84). Sie kann in ihrem Betrage aber wesentlich beeinträchtigt (sogar ganz zurückgedrängt) werden, wenn auch Orthostellen (zur Hydrazogruppe) durch Substituenten besetzt sind (vgl. Nr. 31, 35, 36, 45, 46, 48—50). Sie ist in der Benzolreihe und in der α-Benzolhydrazo-naphthalin-Reihe die einzige Umlagerungsform[1]), die bei zweifacher Parasubstitution beobachtet ist (Nr. 8, 16, 17, 19, 38, 44, 47, 52, 54, 55, 73, 74, 85, 86), sofern nicht Substituentenabstoßung erfolgt.

Als Nebenreaktion tritt sie in der Benzolreihe bei einfacher Parasubstitution durch Halogen oder Dimethylamino ein (Nr. 11—13, 70).

Unter Abstoßung eines Substituenten (Alkoxyl oder Acetoxyl) spielt sie sich bei Abkömmlingen des β-Benzolhydrazo-naphthalins — also gleichfalls bei Besetztsein einer Parastelle — als wesentliche Reaktion ab (Nr. 81, 82, 87).

Stets verläuft die Orthosemidinbildung derart, daß ein Kern mit besetzter Parastellung den Platz zum Eintritt der Arylaminogruppe hergibt[2]).

Dafür, daß unter den gewählten Umlagerungsbedingungen[3]) (vgl. Abschn. 4) Orthosemidinbildung bei beiderseits freier Parastellung — wenn auch nur in geringem Betrage — eintreten kann, wurden bisher nur

---

[1]) Vgl. diese Annalen 427, 145—149 (1922).

[2]) Vgl.: O. N. Witt u. Chr. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1015—1016 (1892); Jacobson u. A., Ber. d. d. chem. Ges. 26, 681 (1893); 29, 2689 (1896); 31, 903 (1898); diese Annalen 287, 139, 151, 192, 198, 203 (1895); 303, 294, 304 (1898).

[3]) Über Orthosemidinbildung aus Hydrazobenzol in Benzollösung vgl. S. 78, Fußnote 2.

Digitized by Google

Andeutungen, aber keine sicheren Unterlagen gewonnen (vgl. Nr. 2, 3, 7, 25).

E. Die Parasemidin-Umlagerung tritt als wesentliche Reaktion bei einfacher Parasubstitution durch Amino oder Acetamino[1]) ein (Nr. 68 und 75). Sie begleitet die Orthosemidinumlagerung fast stets bei einfacher Parasubstitution durch Alkoxyl und gewinnt häufig erheblichen Betrag[2]), wenn außer dem paraständigen Alkoxyl Substituenten an anderen Stellen — besonders in Orthostellen — zugegen sind (vgl. Nr. 26 bis 28, 31, 33, 34, 36, 37, 42, 43, 45, 46, 50, 51, 84). Sie begleitet die Diphenylinumlagerung bei einfacher Parasubstitution durch Chlor oder Brom (Nr. 11, 12) und spielt sich neben der Diphenylinumlagerung in erheblichem Betrage ab, wenn der eine Kern Methyl in para, der andere Äthoxyl in ortho enthält (vgl. Nr. 35, 41, 48, 49).

Unter Abstoßung von Acetoxyl tritt sie ein, wenn die Parastelle des einen Kerns durch Acetoxyl, diejenige des anderen durch Methyl oder Brom eingenommen wird (vgl. Nr. 54—56).

8. *Für den Einfluß der Substituentenverteilung und Substituentennatur* lassen sich folgende *Regeln* aufstellen:

I. Den wesentlichsten Einfluß üben die Parasubstituenten aus. Fehlen beiderseits Parasubstituenten, so ist die Benzidinumlagerung stets die Hauptreaktion[3]); sie wird in der Benzolreihe zuweilen von der Diphenylinumlagerung, in der Naphthalinreihe von der o,o-diphenyloiden Umlagerung begleitet.

---

[1]) Daß aber der Einfluß von Acetamino durch gleichzeitige Gegenwart anderer Substituenten stark geschwächt werden kann, zeigt das Beispiel Nr. 78; vgl. dazu diese Annalen 427, 200, 201 (1922).

[2]) Vgl. dazu: diese Annalen 287, 100—101, 112—115, 118—122 (1895); Ber. d. d. chem. Ges. 31, 891—892 Anm., 893—894 (1898); 36, 3859, 3871—3872 (1903).

[3]) Vgl. dazu diese Annalen 427, 204—207 (1922).

Digitized by Google

II. Bei einseitiger Parasubstitution entscheidet die Natur das Parasubstituenten[1]) in erster Linie. Insoweit nicht Abstoßung des Parasubstituenten erfolgt vgl. Nr. IV), kommen in der Benzolreihe die Diphenylin-, Ortho- und Parasemidin-Umlagerung in Frage. Es wirken:

$O.CO.CH_3$ und $N(CH_3)_2$ in Richtung der Diphenylinumlagerung,

$O.Alk$, NH_2 und $NH.CO.CH_3$ in Richtung der Semidinumlagerung, und zwar $O.Alk$ vorzugsweise in Richtung der Ortho-, NH_2 und $NH.CO.CH_3$ vorzugsweise in Richtung der Parasemidinumlagerung,

während

CH_3 und die Halogene nach beiden Richtungen wirken.

Für die Orthosemidinbildung wird das nötige Wasserstoffatom stets dem parasubstituierten Kern entnommen.

Der Einfluß von außerdem vorhandenen, nicht paraständigen Substituenten äußert sich meist nur in quantitativer Verschiebung der verschiedenen, nebeneinander verlaufenden Umlagerungsformen (eine Ausnahme[2]) vgl. in Beispiel 78), besonders derart, daß Orthosubstituenten die Orthosemidinumlagerung beeinträchtigen.

III. Bei beiderseitiger Parasubstitution tritt in der Benzolreihe, insofern nicht Abstoßung eines Parasubstituenten erfolgt, ausschließlich die Orthosemidinumlagerung ein; hierbei wirkt $O.Alk$ in erster Linie, CH_3 in zweiter Linie „dirigierend“[3]).

IV. Abstoßbare Parasubstituenten[4]) sind CO_2H, SO_3H, die Halogene, $O.CO.CH_3$ und $O.Alk$. Vollständige

---

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 708 (1893); diese Annalen **303**, 295—298 (1898).

[2]) Vgl. dazu diese Annalen **427**, 201 (1922).

[3]) Vgl. diese Annalen **427**, 146, 147 (1922).

[4]) Vereinzelt ist die Abstoßung von *meta*ständigem Carboxyl in Nr. 61; vgl. dazu diese Annalen **427**, 198 (1922).

Digitized by Google

Abstoßung wird bei CO_2H und SO_3H, regelmäßige partielle Abstoßung bei $O.CO.CH_3$ beobachtet[1]), während bei den Halogenen die partielle Abstoßung nicht immer, bei O.Alk nur sehr selten erfolgt.

Endlich sei darauf hingewiesen, daß symmetrische Substituentenverteilung bei beiderseitiger Parasubstitution in der Benzolreihe starke *Spaltungsneigung*[2]) zu bewirken pflegt, daß solche aber auch bei einseitiger Parasubstitution durch OH und NH_2, sowie bei Orthosubstitution durch OH und NH_2 besteht (Beispiel Nr. 20, 22, 67, 68).

9. *Anwendung und Kritik der Regeln.* Aus den in den beiden vorhergehenden Abschnitten (7 und 8) gegebenen Regeln wird man in vielen Fällen — soweit es sich um Hydrazokörper handelt, deren Substituenten in ihrem Einfluß durch die bisherigen Versuche geprüft worden sind, — den Verlauf der Umlagerung mit Wahrscheinlichkeit vorhersagen können. Man wird aber gut tun, sie nur als Hinweise für den bei Verarbeitung der Umlagerungsprodukte einzuschlagenden Untersuchungsgang zu benutzen. Denn wenn auch der Versuchsbestand, aus dem sie abgeleitet sind, für einige Gruppen (besonders die Homologen des Hydrazobenzols und die Hydrazophenoläther) recht groß ist, so umfaßt er doch für andere Gruppen nur wenige Beispiele.

Es bleibt daher unerläßlich, in jedem einzelnen Falle die Struktur der isolierten Umlagerungsprodukte durch ihr Verhalten zu prüfen. Die hierfür zweckdienlichen Verfahren habe ich in den früheren Abhandlungen zusammengestellt[3]).

Auch darauf sei hingewiesen, daß die Angaben über das Mengenverhältnis der nebeneinander entstehenden

[1]) Vgl. diese Annalen **427**, 172, 173, 179, 184 (1922).

[2]) Vgl. dazu diese Annalen **287**, 115—117, 124—127 (1895).

[3]) Diese Annalen **287**, 129—140 (1895); **303**, 301—305 (1898); vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 891 Anm. (1898); **36**, 3862 (1902).

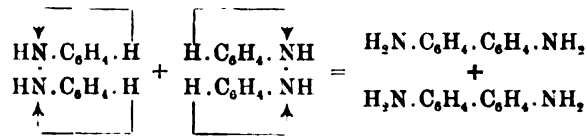
Digitized by Google

Umlagerungsprodukte meist nur als annähernde Schätzungen anzusehen sind[1]).

10. *Das Verhalten der unsymmetrischen Hydrazoverbindungen als Handhabe zur Beurteilung des Umlagerungsmechanismus.* Bei der Umlagerung eines beliebigen Hydrazokörpers Ar—NH.NH—Ar (Ar = Aryl) erfolgt Trennung der Stickstoffbindung; damit wird die Brücke gesprengt, welche ursprünglich von einem Aryl zum anderen führte. In dem Umlagerungsprodukt finden sich, ob es nun ein diphenyloides Diamin oder ein Semidin ist, stets wieder zwei Aryle. Es wirft sich nun die Frage auf:

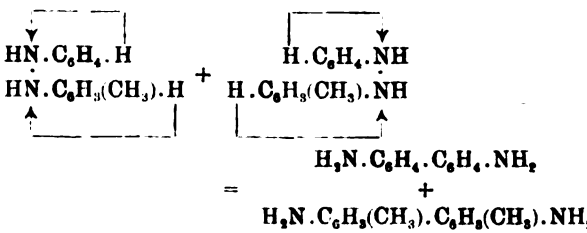
„Enthält das Endprodukt stets dieselbe Kombination zweier Aryle wie das Ausgangsprodukt?"

Diese Frage ist keineswegs, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte, überflüssig. Denn man könnte sich z. B. die Umlagerung des Hydrazobenzols zu Benzidin unter Teilnahme zweier Moleküle etwa in folgender Weise vorstellen:



(I.a)

dann wäre bei einem unsymmetrischen Hydrazokörper, z. B. *o*- oder *m*-Methyl-hydrazobenzol, als Haupt- oder Nebenreaktion ein Vorgang:



(I.b)

[1]) Vgl. dazu diese Annalen **287**, 142—146 (1895); **303**, 301 bis 302 (1898); Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3859 (1903).

Digitized by Google

möglich, der zu einem Gemisch zweier, dem Ausgangsprodukt nicht isomerer „Umlagerungsprodukte" führte, deren jedes seine beiden Aryle in anderer Kombination enthielte als das Ausgangsprodukt[1]).

Nun findet man in den Tabellen nicht weniger als *65* Beispiele unsymmetrischer Hydrazokörper. In keinem einzigen Falle aber ist ein Umlagerungsprodukt beobachtet worden, das eine andere Arylvereinigung aufweist als das Ausgangsprodukt. Daß solche Umlagerungsprodukte sich stets der Beobachtung entzogen hätten (in vielen Fällen hätte es sich um das so leicht isolierbare Benzidin gehandelt), ist im höchsten Grade unwahrscheinlich. Soweit also negative Befunde zu einem Urteil berechtigen, darf man obige Frage *bejahen.*

Es könnte scheinen, als ob die Beispiele Nr. 11—13, 53, 58 und 62 der eben ausgesprochenen Behauptung widersprächen. Denn bei ihnen findet Benzidinbildung (in geringerem oder größerem Umfang) aus einfach parasubstituierten Hydrazokörpern $X.C_6H_4.NH.NH.C_6H_5$ statt. Man könnte zunächst glauben, daß die beiden Phenyle des entstehenden Benzidins aus verschiedenen Molekülen des Hydrazokörpers stammen müßten (ähnlich wie oben nach Gleichung Lb). Wäre dies der Fall, so sollte man in äquivalenter Menge ein „Umlagerungsprodukt" erwarten, welches zwei parasubstituierte Phenyle $X.C_6H_4$ vereinigt enthält [etwa ein *o*-Semidin $X.C_6H_3(NH_2)(NH.C_6H_4.X)$]; ein solches ist aber bei keinem Beispiel gefunden worden. Zudem verläuft die Umwandlung der Hydrazobenzol-p-sulfonsäure (Beispiel Nr. 62) in Benzidin nach Nölting und Werner[2]) „absolut quantitativ". Dies zeigt also die Richtigkeit der von mir festgehaltenen Auffassung, daß die Bildung von Benzidin in jenen Fällen auf „Abstoßung" des Parasubstituenten zurückzuführen ist[3]). Auch wird allein durch diese Auffassung erklärt, warum bei den *p*-acetoxylierten Verbindungen an Stelle

[1]) Tatsächlich wurden im Verlauf meiner Untersuchungen Beobachtungen gemacht, die hierauf hindeuteten. Sie haben aber ihre Erklärung in der Uneinheitlichkeit des angewendeten Azokörpers gefunden. Vgl. darüber diese Annalen **427**, 209 (1922).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 3256 (1890).

[3]) Vgl. diese Annalen **303**, 293—294, 298—301 (1898); **427**, 146 (1922).

Digitized by Google

des Benzidins (Beispiel Nr. 53) ein *p*-Semidin tritt, wenn auch der zweite Kern in p-Stellung substituiert ist[1]) (Nr. 54—56).

Der oben aufgeworfenen Frage könnte man auch auf einem anderen Wege nachgehen. Man könnte nämlich Gemische zweier symmetrischer Hydrazokörper Ar^{I}—NH.NH—Ar^{I} und Ar^{II}—NH.NH—Ar^{II} der Umlagerung unterwerfen und prüfen, ob man neben Umlagerungsprodukten, die in ihrem Molekül entweder zwei Ar^{I} oder zwei Ar^{II} vereinigen, auch solche erhält, deren Moleküle ein Ar^{I} und ein Ar^{II} enthalten. Zu Versuchen solcher Art[2]) habe ich keine Zeit gefunden.

Das Ergebnis, daß man in den Endprodukten stets die gleiche Arylkombination wiederfindet, die in den Ausgangsstoffen bestand — man kann es kurz bezeichnen: „*Erhaltung der Arylkombination*“ —, scheint mir nun nicht unwichtig für die Erörterung des Umlagerungs-Mechanismus. Ich benutze es — zugleich mit anderen Unterlagen — in den folgenden Abschnitten für eine Kritik der Erklärungsmöglichkeiten, die teils in der Literatur unmittelbar für die Hydrazoumlagerung in Betracht gezogen worden sind, teils zwar für diese nicht gerade ausgesprochen sind, aber im Sinne der für andere Umlagerungsvorgänge vertretenen Auffassungen[3]) herangezogen werden können.

11. *Dürfen Zwischenprodukte mit befriedigten Valenzen und der vollen C-Zahl des Ausgangsstoffs (zweifernige Zwischen-*

[1]) Vgl. dazu diese Annalen **427**, 146, 147 (1922).

[2]) In der Literatur finden sich Angaben über ein solches Beispiel. R. Hirsch [Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3222 (1890)] lagerte Gemische von Hydrazobenzol und *o*-Hydrazotoluol um und glaubte, neben Benzidin und *o*-Tolidin auch Methylbenzidin erhalten zu haben. Ich habe aber gezeigt [vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2545 bis 2546 (1895)], daß Hirsch zweifellos nicht das in der Orthostellung zu NH_2 methylierte Benzidin in Händen hatte. Es liegt also auch hier kein Widerspruch gegen die Bejahung der oben gestellten Frage vor.

[3]) Vgl. dazu Henrich, Theorien der Organischen Chemie, 4. Aufl. (Braunschweig 1921), S. 463 ff. — Neuerdings ist noch eine bemerkenswerte Studie von Michael [Am. Soc. **42**, 787 (1920)] über den „chemischen Mechanismus organischer Umlagerungen“ hinzugekommen.

Digitized by Google

produkte) angenommen werden? Man hat — namentlich in den älteren Zeiten der Strukturchemie — bekanntlich vielfach den Versuch gemacht, die Umlagerungsvorgänge in zwei Gleichungen aufzulösen, in denen Anlagerung und Abspaltung der Elemente eines einfachen anorganischen Moleküls (meist Wasser) in dieser oder der umgekehrten Reihenfolge sich aneinander schließen und ein „Zwischenprodukt mit befriedigten Valenzen" angenommen wird, das noch die gesamte C-Zahl des Ausgangsstoffs wahrt. Meist handelte es sich um Annahme vorübergehender Ringbildung und darauf folgender Ringspaltung. Für eine erhebliche Zahl solcher Erklärungsversuche hat Montagne[1]) in einer sehr verdienstvollen Untersuchungsreihe den experimentellen Nachweis ihrer Unhaltbarkeit erbracht.

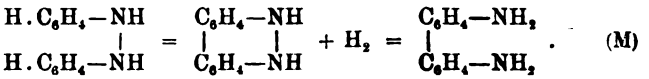
Wenn auch die Hydrazoumlagerung[2]) in der Literatur von solchen Auslegungen meines Wissens un-

[1]) Rec. trav. chim. 21, 6, 30 (1902); 24, 105 (1905); 25, 376, 379 (1906); Ber. d. d. chem. Ges. 51, 1479 (1918).

[2]) „Zwischenprodukte mit befriedigten Valenzen" — aber Isomere der Hydrazoverbindungen — werden von van't Hoff („Ansichten", II, 258), Lapworth [Journ. chem. soc. 73, 451 (1898)], Chattaway [Proc. chem. soc. 18, 176 (1902)] und von Fry (Ph. Chem. 76, 397 (1911)] angenommen. van't Hoff nimmt für die Umlagerung des Hydrazobenzols das Hydrazin $C_6H_5.C_6H_4.NH.NH_2$ in Anspruch, Lapworth, Chattaway und Fry das *o*- bzw. *p*-Amino-diphenylamin. Es genügt wohl, diese Annahmen zu registrieren. Abgesehen davon, daß sie nichts erklären, entbehren sie jeder experimentellen Unterlage. Umlagerung der Amino-diphenylamine in Diphenylin bzw. Benzidin ist niemals beobachtet worden. Wer aber entgegnen wollte, daß sich die Amino-diphenylamine im Entstehungszustande anders verhalten könnten als in fertigem Zustand, sei darauf hingewiesen, daß *p*-Amino-diphenylamin aus *p*-Nitroso-diphenylamin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht [Ikuta, diese Annalen 243, 280 (1888)]; bei dieser Bildung befindet sich das *p*-Amino-diphenylamin „im Entstehungszustande" demselben Agens (salzsaure Zinnchlorürlösung) gegenüber, welches die Umwandlung von Azobenzol bzw. Hydrazobenzol in Benzidin bewirkt, lagert sich aber nicht in Benzidin um, sondern bleibt als solches bestehen.

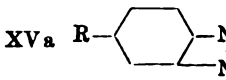
Digitized by Google

berührt geblieben ist, so muß hier doch kurz auf die Möglichkeiten eingegangen werden, die in der Richtung jener Vorstellungen erwogen werden können. Ich sehe hierfür nur die Annahme, daß sich Wasserstoff abspaltet und an anderer Stelle wieder anlagert. Diese führt für die Benzidinumlagerung zu einem allenfalls noch annehmbaren Zwischenprodukt:

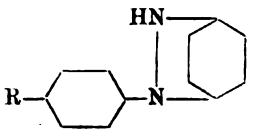


(M)

Weniger wird man sich mit den für die *o*- und *p*-Semidinumlagerung bei monomolekularem Verlauf heranzuziehenden Zwischenprodukten (XVa und XVb, s. u.) befreunden können; und auch für dimolekularen Verlauf

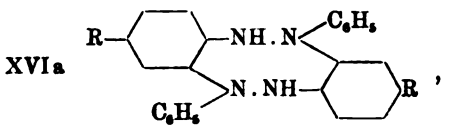


XVa

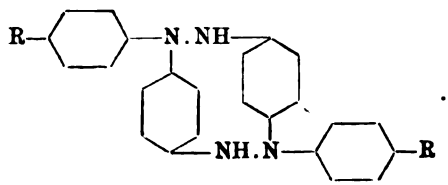


XVb

erscheinen die Formeln der intermediären Produkte (XVIa und XVIb) nicht gerade bestechend:



XVIa



XVIb

Aber selbst wenn man von der mehr oder weniger unwahrscheinlichen Atomlagerung in den Zwischengebilden absieht, erscheint es unnatürlich, als primären Vorgang die Wasserstoffabspaltung vorauszusetzen, als sekundären erst die Bildung von Amino-

Digitized by Google

gruppen durch Wiederanlagerung von Wasserstoff. Die Umlagerung vollzieht sich in saurem Medium und wird durch die Gegenwart des reduzierend wirkenden Zinnchlorürs nicht gehemmt. Man kann es daher kaum für möglich halten, daß sie z. B. im Falle der Gleichung (M) mit der diphenyloiden Verknüpfung zweier Benzolkerne beginnt, die wir sonst als Folge oxydativer Vorgänge eintreten zu sehen gewohnt sind. Der „labile" Molekülbestandteil der Hydrazokörper ist doch offenbar die Hydrazogruppe; da gerade Säuren die typischen Umlagerungsagenzien sind, wird das Bestreben des Stickstoffs der Hydrazogruppe, in eine Bindungsform zu gelangen, welche stabilere Salzbildung mit der umgebenden Säure ermöglicht, als die ursprüngliche Bindungsform (Bildung von NH_2 aus NH), als „treibendes" Moment wirken[1]). Wenn überhaupt der Vorgang in zwei (oder mehrere) aufeinander folgende Teilreaktionen zu zerlegen ist, so könnte nur eine solche Zerlegung plausibel erscheinen, bei welcher die erste Phase diesem Bestreben entgegenkommt. Dies bedingt aber Bruch des Moleküls an der Brücke —NH.NH— und Bildung von zwei Bruchstücken, deren jedes nur einen der beiden aromatischen Kerne enthält. Erklärungsversuche solcher Art werden im folgenden Abschnitt besprochen.

12. *Dürfen einkernige Zwischenprodukte (mit befriedigten oder unbefriedigten Valenzen) angenommen werden?* Unter den hierher gehörigen Erklärungsversuchen liegt am nächsten die Annahme, daß eine Dissoziation der Hydrazokörper in zwei Reste Ar.NH— erfolge, die sich dann in anderer Weise wieder zusammenlagern könnten; die Benzidinumlagerung z. B. würde dann folgendermaßen zu zerlegen sein:

[1]) Über die thermische Wirkung der Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin und der Salzbildung des Benzidins vgl.: Petit, Ann. chim. phys. [6] **18**, 173 (1889); Lemoult, Ann. chim. phys. [8] **13**, 572 (1908).

Digitized by Google

$$\begin{matrix} H.C_6H_4.NH \\ | \\ H.C_6H_4.NH \end{matrix} = \begin{matrix} H.C_6H_4.NH— \\ + \\ H.C_6H_4.NH— \end{matrix}, \qquad (Na)$$

$$2\,H.C_6H_4.NH— = 2\,—C_6H_4.NH_2, \qquad (Nb)$$

$$\begin{matrix} —C_6H_4.NH_2 \\ + \\ —C_6H_4.NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{matrix}. \qquad (Nc)$$

Aber Wieland[1]), dem wir die schöne Entdeckung der einwertigen Radikale mit zweiwertigem Stickstoff (bzw. mit freier N-Valenz) verdanken, hebt hervor, daß das Tetraphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N.N(C_6H_5)_2$ gerade unter den Bedingungen, unter denen es in Diphenylstickstoff $(C_6H_5)_2N$ dissoziiert ist, sich nicht in Diphenylbenzidin umlagert; auch ist es ihm nicht gelungen, beim Hydrazobenzol selbst irgendwelche Andeutungen einer Radikaldissoziation zu beobachten. Er lehnt daher diese Erklärung ab. Und in demselben Sinne fällt ihre Prüfung auf Grund des von mir in Abschnitt 10 beleuchteten Verhaltens der unsymmetrischen Hydrazokörper aus; denn es wäre nicht zu verstehen, warum sich die Arylkombination solcher Hydrazokörper in den Umlagerungsprodukten stets wiederfindet.

Tichwinsky[2]) erblickt den Grund der Umlagerung in dem Bestreben des dreiwertigen Stickstoffs, in fünfwertigen überzugehen, und formuliert ihre erste Phase folgendermaßen:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH \\ | \\ C_6H_5.NH \end{matrix} + 2HCl = \begin{matrix} —C_6H_4.NH_2, HCl \\ + \\ —C_6H_4.NH_2, HCl \end{matrix}. \qquad (Oa)$$

„Das hierzu nötige Wasserstoffatom wird aus dem Kern entnommen. Als Folge wird der Riß der Bindung zwischen den N-Atomen eintreten, und die Phenylamid-Radikale, die je eine Bindung frei haben, verbinden sich gegenseitig“:

$$\begin{matrix} —C_6H_4.NH_2, HCl \\ + \\ —C_6H_4.NH_2, HCl \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4.NH_2, HCl \\ | \\ C_6H_4.NH_2, HCl \end{matrix}. \qquad (Ob)$$

[1]) Diese Annalen **392**, 132 (1912); Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1100 (1915).

[2]) Journ. russ. Phys.-Chem. Ges. **35**, 667 (1903); Zentralbl. **1903**, II, 1270.

Digitized by Google

A. v. Weinberg[1]) dagegen nimmt an, daß schon vor der Umlagerung die N-Atome des Hydrazobenzols durch Anlagerung von Säure fünfwertig geworden sind. In diesen Salzen seien die p- und o-Wasserstoffatome der Kerne schon bei gewöhnlicher Temperatur derart gelockert, daß sie sich mit den Säureresten verbinden, wodurch — da zugleich die Kraft der vierten N-Valenz verschwinde — zwei Bruchstücke mit freien C-Valenzen gebildet würden:

$$\begin{matrix} H.C_6H_4.NH_2Cl \\ | \\ H.C_6H_4.NH_2Cl \end{matrix} = 2HCl + \begin{matrix} -C_6H_4.NH_2 \\ + \\ -C_6H_4.NH_2 \end{matrix}, \qquad (P)$$

aus denen dann Benzidin (bzw. Diphenylin) entstünde.

Es ist klar, daß auch diese beiden Deutungen keine Rechenschaft darüber geben, warum aus unsymmetrischen Hydrazokörpern $Ar^I.NH—NH.Ar^{II}$ niemals Umlagerungsprodukte entstehen, die Ar^I mit Ar^I oder Ar^{II} mit Ar^{II} in ihren Molekülen kombiniert enthalten. Dies gilt wenigstens dann, wenn man mit ihnen die Vorstellung verknüpft, daß die Bruchstücke mit unbefriedigten Valenzen eine gewisse endliche Zeit frei und unabhängig voneinander bestehen bleiben[2]). Würde man freilich voraussetzen, daß die aus einem Molekül Hydrazokörper stammenden beiden Bruchstücke vor ihrer weiteren Umwandlung in einem gewissen Zusammenhang blieben, so wäre kein Widerspruch gegen das Verhalten der unsymmetrischen Hydrazokörper vorhanden. Dann aber wären sie nicht Zwischenprodukte im eigentlichen Sinne; man könnte vielmehr nur etwa von Phasen sprechen, welche die Atomlagerung während der (intramolekular gedachten) Umlagerung durchläuft[3]) (vgl. S. 119, Fußnote).

[1]) Kinetische Stereochemie (Braunschweig 1914), S. 70.

[2]) Tichwinsky (Journ. russ. Phys.-Chem. Ges. **35**, 674) bekennt sich ausdrücklich zu dieser Vorstellung.

[3]) In solchem Sinne scheint mir v. Weinberg, wenn ich ihn richtig verstehe, seine Deutung zu geben.

Digitized by Google

Während bei den bisher besprochenen Erklärungsversuchen Zerfall in zwei einwertige Reste angenommen wird, hat Stieglitz[1]) eine Hypothese aufgestellt, nach welcher der primäre Vorgang in einer Dissoziation zu einem zweiwertigen und einem gesättigten Bruchstück bestehen soll:

$$C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 + HX = C_6H_5.N< + XH_3N.C_6H_5; \quad (Qa)$$

das Bruchstück mit freien N-Valenzen würde sich dann weiter zu einem chinoiden (ortho- oder parachinoiden) Bruchstück mit freien C-Valenzen umlagern:

$$C_6H_5.N< = >C_6H_4{:}NH, \quad (Qb)$$

durch dessen Reaktion auf das gesättigte Bruchstück (Arylamin) sowohl die diphenyloide Hydrazoumlagerung:

$$H_2N.C_6H_5 + >C_6H_4{:}NH = \begin{matrix} & & H & \\ & & \diagdown & \\ H_2N.C_6H_4 & \diagup & & >C_6H_4{:}NH \end{matrix}$$
$$= H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2, \quad (Qc)$$

wie auch die Semidinumlagerung:

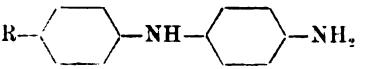
$$C_6H_5.NH_2 + >C_6H_4{:}NH = \begin{matrix} & & H & \\ & & \diagdown & \\ C_6H_5.NH & \diagup & & >C_6H_4{:}NH \end{matrix}$$
$$= C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2 \quad (Qd)$$

zustande kommen könnten. Diese elegante Erklärung würde zwar dem Verhalten derjenigen unsymmetrischen Hydrazokörper, welche nur die diphenyloide Umlagerung erleiden, gerecht werden können, wenn man die Annahme hinzufügt, daß unsymmetrische Hydrazokörper $Ar^I.NH—NH.Ar^{II}$ im Sinne der Gleichung Qa sich ausschließlich nach einer der beiden möglichen Richtungen (also etwa in $Ar^I.N< + H_2N.Ar^{II}$) und gar nicht nach der anderen Richtung (in $Ar^I.NH_2 + >N.Ar^{II}$) spalten. Aber diese Annahme steht im Widerspruch zu den Erfahrungen über die Semidinumlagerung bei einfach parasubstituierten Hydrazokörpern. Denn es ist eine sehr allgemeine Erscheinung, daß aus Hydrazokörpern von der Formel XVII (in welcher außer R noch andere

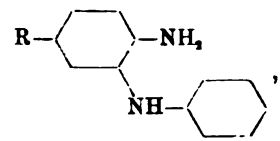
[1]) Am. chem. Journ. 29, 62—63 Anm. (1903).

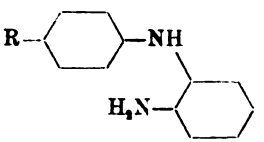
Digitized by Google

XVII

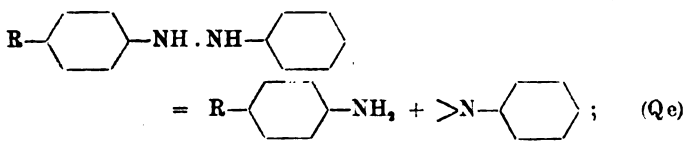
XVIII 

Substituenten gedacht werden können, aber die zweite Parastelle frei bleiben muß) sich zugleich mit dem Parasemidin XVIII ein Orthosemidin von der Struktur XIX

XIX 

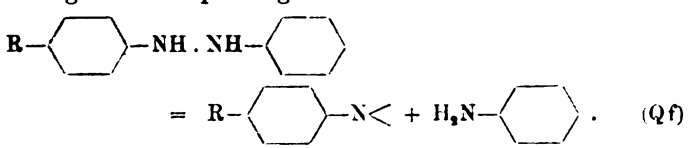
XX 

bildet (vgl. in den Tabellen die Beispiele Nr. 11, 12, 26, 27, 33, 36, 37, 42, 43, 84). Nun erfordert die Bildung des Parasemidins XVIII Spaltung in der Richtung:



(Qe)

ein aus diesen Bruchstücken sich bildendes Orthosemidin könnte aber nicht die Struktur XIX besitzen, sondern nur die (niemals beobachtete) Struktur XX. Das tatsächlich entstehende Orthosemidin XIX dagegen erfordert die umgekehrte Spaltung:



(Qf)

Zur Erklärung der Beobachtungen müßte also angenommen werden, daß die Spaltungen Qe und Qf sich nebeneinander vollziehen; dann aber ist wieder nicht zu verstehen, warum sich nicht außer den Semidinen XVIII und XIX auch Benzidin (aus $>N.C_6H_5 + H_2N.C_6H_5$, s. Gleichung Qb und Qc) und ein Orthosemidin $R.C_6H_3(NH_2).NH.C_6H_4R$ (aus $R.C_6H_4.NH_2$ und $R.C_6H_4.N<$) bilden.

Ich habe die Stieglitzsche Hypothese etwas ausführlicher erörtern zu sollen geglaubt, obwohl sie von

Digitized by Google

ihrem Autor, im Hinblick auf die Wielandschen Arbeiten und auf seine eigenen Messungen über die Geschwindigkeit der Benzidinumlagerung, aufgegeben worden ist[1]). Denn Wielands Beobachtungen an Tetraarylhydrazinen schließen meiner Meinung nach den von Stieglitz angenommenen Dissoziationsvorgang der Hydrazokörper nicht völlig aus, und die von Stieglitz angekündigten Geschwindigkeitsmessungen sind bisher noch nicht veröffentlicht worden. Auch schien es mir wichtig zu zeigen, daß die Hypothese direkt durch die Beobachtungen über die Formen, welche die Hydrazoumlagerung annimmt, — also auf Grund rein strukturchemischer Überlegungen — wiederlegt wird[2]). Zudem dient genau der gleiche Gedankengang dazu, die Unhaltbarkeit des letzten Erklärungsversuchs, der hier nun zu besprechen ist, darzutun.

Franzen und v. Fürst[3]) nämlich geben zur Erklärung der Hydrazoumlagerungen die folgenden Gleichungen[4]):

$$C_6H_5.NH{-}NH.C_6H_5 + HCl = C_6H_5.NHCl + H_2N.C_6H_5, \quad (Ra)$$

$$C_6H_5.NHCl = C_6H_5.NH{-} + Cl, \quad (Rb)$$

$$C_6H_5.NH{-} + Cl = \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4\!:\!NH; \quad (Rc)$$

[1]) Vgl. Stieglitz u. Curme jr., Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 911 (1913). Die Annahme der primären Spaltung in $R.N<$ und $H_2N.R$ war von Stieglitz auch zur Interpretation der thermischen Zersetzung der Hydrazokörper gemacht worden, ist aber auch für diesen Vorgang (durch Stieglitz selbst und Wieland) widerlegt worden. Vgl. hierüber: Stieglitz u. Curme jr., Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 911 (1913); Curme jr., Am. Soc. **35**, 1143 (1913); Wieland, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1098 (1916); Stieglitz u. Graham, Am. Soc. **38**, 1736 (1916).

[2]) Auf ähnlichem Wege erfolgte ihre Widerlegung für die thermische Zersetzung der Hydrazokörper in den Arbeiten von Wieland und von Stieglitz u. Graham, die in der vorigen Fußnote zitiert sind.

[3]) Diese Annalen **412**, 18 ff. (1915 bzw. 1917).

[4]) Hier in möglichst abgekürzter Fassung wiedergegeben.

Digitized by Google

$$H_2N.C_6H_5 + \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4\!:\!NH \rightarrow \begin{matrix} H_2N.C_6H_4 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4\!:\!NH$$

$$= H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2 \qquad (Rd)$$

(diphenyloide Umlagerung);

$$C_6H_5.NHCl + C_6H_5.NH_2 = HCl + C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2 \qquad (Re)$$

(Semidinumlagerung).

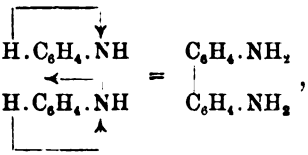
Der primäre Vorgang (Ra) wäre also Spaltung in Arylchloramin (bei Anwendung von Salzsäure) und Arylamin, und er ließe bei unsymmetrischen Hydrazokörpern zwei Richtungen zu, ebenso wie die Stieglitzsche Hypothese. Es ist nun leicht zu übersehen, daß man zur Erklärung der oben hervorgehobenen Beobachtungen über *o*- und *p*-Semidinbildung aus einfach parasubstituierten Hydrazokörpern Spaltung in beiden Richtungen zulassen müßte und damit in dieselben Widersprüche geraten würde, wie bei der Stieglitzschen Annahme. In dieser Beziehung sind die Folgerungen aus beiden Hypothesen so gleichartig, daß eine ausführlichere, durch Formeln unterstützte Darlegung nunmehr wohl unterbleiben kann.

13. *Schlußbetrachtung.* Durch die Erörterungen der beiden vorangehenden Abschnitte (11 und 12) glaube ich gezeigt zu haben, daß alle Versuche, die Hydrazoumlagerung mit Hilfe von Zwischenprodukten[1]) in Teil-

[1]) Unter Zwischenprodukten verstehe ich dabei Atomkombinationen mit befriedigten oder unbefriedigten Valenzen, denen man den Charakter chemischer Individuen von einer gewissen — wenn auch noch so geringen — Beständigkeit zuerkennen darf. Für durchaus instabil gedachte Gebilde mit unbefriedigten Valenzen, wie sie Tiffeneau [vgl. Revue générale des Sciences pures et appliquées 18, 587 (1907); Bull. soc. chim. [4] 1, 1221 (1907)] und Meerwein [vgl. diese Annalen 396, 215 (1913)] bei ihren interessanten Betrachtungen und Untersuchungen über die Pinakolin- und Retropinakolin-Umlagerung, die Phenylwanderungen usw. im Auge haben, sollte man meines Erachtens diesen Ausdruck vermeiden. Tiffeneau bezeichnet sie als „structures intermédiaires"; man könnte sie auch „Zwischenphasen der Atomlagerung" nennen.

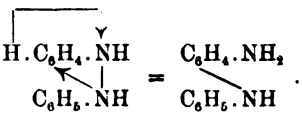
Digitized by Google

reaktionen zu zergliedern, mißlungen sind. Man ist daher nicht berechtigt, in dieser Umlagerung etwas anderes als eine *Austauschreaktion* zu erblicken. In diesem Schluß stimme ich mit Tiffeneau[1]) und mit Wieland[2]) überein. Bei der diphenyloiden Umlagerung handelt es sich um Platzwechsel zwischen zwei Wasserstoffatomen und einer einfachen Bindung:



(Sa)

während bei der Semidinumlagerung ein Wasserstoff seinen Platz mit einem Arylaminoradikal tauscht[3]):



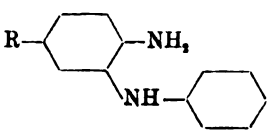
(Sb)

Man hat gegen solche Interpretationen den Vorwurf erhoben, daß sie „keine Erklärung, sondern nur eine Umschreibung der Tatsachen" bedeuten[4]). Will man indessen diese Umschreibung dahin verstanden wissen, daß sie innerhalb der Grenzen, die gegenwärtig überhaupt dem Einklick in chemische Reaktionen ge-

---

[1]) Revue générale des Sciences pures et appliquées **18**, 586 (1907).

[2]) „Die Hydrazine" (Stuttgart 1913), S. 53. — Ich benutze diese Gelegenheit, um darauf aufmerksam zu machen, daß in der hier zitierten Monographie bei Besprechung der Hydrazoumlagerung einige Versehen gemacht sind; insbesondere muß auf S. 57 die Formel II ersetzt werden durch:



und die Fußnote 2 wegfallen.

[3]) Diese Formulierungen wurden schon Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1006—1007 (1892) gegeben.

[4]) Vgl. Wallach, diese Annalen **346**, 272 (1906).

Digitized by Google

steckt sind, die wesentliche Natur des Vorgangs wiedergibt, so warnt man vor Irrwegen und hat damit meiner Meinung nach immerhin etwas gewonnen. Jenen Vorwurf aber könnte man mit nicht geringerer Berechtigung den zahllosen Gleichungen machen, in die wir die sogenannten „doppelten Austauschreaktionen" zu kleiden gewohnt sind. Denn der Radikalaustausch zwischen ungleichartigen Molekülen, etwa bei der Esterbildung:

$$CH_3.CO.OH + C_2H_5.OH = CH_3.CO.OC_2H_5 + H.OH, \quad (T)$$

ist doch gewiß nicht weniger merkwürdig, als ein Austausch, an dem nur Bestandteile gleichartiger Moleküle teilnehmen [1]).

Ein weiterer Einblick — besonders auch in bezug auf die Art, in welcher die als Hervorrufer der Umlagerung wirkenden Säuren an dem Vorgang teilnehmen, — dürfte in erster Linie durch reaktionskinetische Erforschung der Umlagerungserscheinung zu erwarten sein, auf die ich wegen Mangel an Zeit und Schulung verzichten mußte. In dieser Richtung liegen einstweilen [2]) nur einige in Hollemans Laboratorium durchgeführte Versuche von van Loon [3]) vor; aus ihnen wird der Schluß gezogen, daß die Geschwindigkeit, mit der verschiedene Säuren die Umlagerung von Hydrazobenzol bewirken, durch ihre Ionisation bestimmt wird.

---

[1]) Daß man Umlagerungsvorgänge durch dimolekulare Formulierung auf die gewöhnliche Form der „doppelten Austauschreaktionen" bringen kann, ist in der Literatur mehrfach angedeutet, für die Hydrazoumlagerung z. B. von G. Schultz, diese Annalen **207**, 317, 318 (1881).

[2]) Ankündigung weiterer Versuche: Stieglitz u. Curme jr., Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 912 (1913).

[3]) Rec. trav. chim. **23**, 84 (1904); vgl. auch Lapworth, Journ. chem. soc. **93**, 2188 (1908).

(Geschlossen am 2. April 1922.)

Digitized by Google

Am 8. Juni 1922 verschied nach langer Krankheit, noch im rüstigen Mannesalter

Wilhelm Wislicenus.

Er hat manche wertvolle Frucht seiner wissenschaftlichen Tätigkeit in den Annalen veröffentlicht. Besonderes Verdienst hat er sich um die Zeitschrift dadurch erworben, daß er nach Thieles Tode im Jahre 1918 die geschäftliche Redaktion übernommen und das mit den äußeren Verhältnissen immer schwerer werdende Amt bis zuletzt mit großer Hingabe verwaltet hat.

[Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.]

Studien in der Thiophenreihe.
XIII. Über die Einwirkung von Acetylen auf Pyrit;[1]

von *Wilhelm Steinkopf.*

Experimentell mitbearbeitet von *Julius Herold.*

(Eingelaufen am 29. September 1921.)

In einer früheren Mitteilung über diesen Gegenstand haben *Steinkopf* und *Kirchhoff*[2]) gezeigt, daß bei der Einwirkung von Acetylen auf gepulverten, auf etwa 300° erhitzten Pyrit ein Destillat entsteht, in dem etwa 40 Proz. Thiophen, außerdem aber tiefer- und höhersiedende Produkte enthalten sind, über deren Natur damals noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden konnte. Die Untersuchung dieser Körper, die mich sowohl in technischer wie in wissenschaftlicher Beziehung interessierten, wurde schon vor dem Kriege aufgenommen; sie erlitt aber einmal durch den Krieg eine jahrelange Unterbrechung, sodann mußten zur genauen Identifizierung und Isolierung eventuell vorhandener höherer Thiophenhomologer erst besondere Verfahren ausgearbeitet werden, und zwar geschah das vor allem durch die Darstellung der leicht erhältlichen und gut krystallisierenden *Quecksilberchloridsubstitutionsprodukte* der verschiedenen Homologen, über deren Gewinnung und Eigenschaften in verschiedenen Mitteilungen berichtet worden ist.[3])

Die außer Thiophen bei der Reaktion zwischen Acetylen und Pyrit entstehenden Produkte haben heute ein

[1]) 10—12. Mitteilung: diese Annalen **424**, 1—71 (1921).

[2]) Steinkopf u. Kirchhoff, diese Annalen **403**, 1 (1914).

[3]) Steinkopf u. Bauermeister, diese Annalen **403**, 50 (1914); — Steinkopf, diese Annalen **413**, 310 (1916); **424**, 23 (1921).

Digitized by Google

besonderes Interesse gewonnen, nachdem H. Scheibler[1]) gezeigt hat, daß auch in den *Ichthyolölen* neben Benzolderivaten Thiophenhomologe enthalten sind, die anscheinend den pharmakologisch wertvollen Bestandteil derselben darstellen.

Heute soll über die bis etwa 140° siedenden Bestandteile berichtet werden. Da zur Isolierung und Identifizierung der einzelnen Bestandteile stets eine Reihe von Vorversuchen nötig war, auch die Zusammensetzung des Materials etwas wechselte, können im allgemeinen nur qualitative, nicht aber genaue quantitative Angaben gemacht werden.

Wir haben zunächst die Arbeitsmethode insofern vereinfacht und verbessert, als wir den in der ersten Mitteilung[2]) angegebenen Reaktionsofen so abänderten, daß die Drehung der beiden Transportschnecken T_1 und T_2 nicht mehr von Zeit zu Zeit von Hand, sondern dauernd durch einen Elektromotor mit Hilfe einer dazwischen geschalteten Übersetzung derart erfolgte, daß die Schnecken zu einer Umdrehung etwa 10 Minuten benötigten. Diese gleichmäßige, dauernde und langsame Fortbewegung des Pyrits verhinderte nicht nur fast völlig die vorher oft eintretenden Verstopfungen durch aufgewirbelten Pyritstaub, sondern gewährleistete auch eine bessere Ausnutzung der Reaktionskomponenten und ergab dadurch eine weit höhere Ausbeute an Destillat, so daß wir in 10 Stunden etwa 1900 g desselben gewinnen konnten.

Des weiteren haben wir das früher angegebene, mit Tonkugeln und Paraffinöl beschickte Absorptionsglasrohr als wenig praktich aus- und dafür eine gläserne Kühlschlange eingeschaltet, die durch Kohlensäure und Äther gekühlt war. Zur Untersuchung der auch hier nicht kondensierten Gase wurden bei einigen Versuchen Waschflaschen mit Kalilauge, Bleiacetat, Brom und nochmals

[1]) H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1815 (1915); 49, 2595 (1916); 52, 1903 (1919).

[2]) Steinkopf u. Kirchhoff, a. a. O.

Digitized by Google

Kalilauge vorgelegt, die die Abgase von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und ungesättigten Verbindungen, insbesondere nicht in Reaktion getretenem Acetylen befreien sollten. Daran schloß sich eine Wassertropfpumpe, die den durch die Waschflüssigkeiten hervorgerufenen höheren Druck beseitigte, und dann ein Gasometer, das die zu untersuchenden Gase aufnahm. Im Laufe eines 10stündigen Versuches konnten so etwa 5 Liter Gas gesammelt werden.

Vor der Analyse wurden die Gase zur völligen Entfernung ungesättigter Bestandteile nochmals mit Brom geschüttelt. Der Rest bestand aus 80—85 Proz. *Wasserstoff* und 15—20 Proz. *Methan.*

Wir arbeiteten unter den gleichen Temperaturverhältnissen wie früher, bei etwa 300—310°. Während wir aber bei den ersten Versuchen eine Acetylengeschwindigkeit von etwa 50 Litern für das obere und etwa 100 Litern für das untere Reaktionsrohr verwandt hatten, wandten wir jetzt eine solche von etwa 100 Litern im oberen und etwa 70 Litern im unteren Rohre an. Das Evakuieren vor dem Anheizen unterließen wir; wir begnügten uns damit, die Luft durch Kohlensäure zu verdrängen.

Durch die Art des Arbeitens wurde schon bei der Darstellung eine rohe Fraktionierung der Reaktionsprodukte erzielt; die Hauptmenge der am höchsten siedenden Teile wurde im direkt an den Ofen angeschlossenen Wasserkühler, tiefer siedende Fraktionen in einer darauf folgenden mit Eis gekühlten Eisenschlange, die tiefstsiedenden Teile in der durch Kohlensäure-Äther gekühlten Glasschlange kondensiert, während die gewaschenen Gase sich im Gasometer ansammelten. Über die quantitative Verteilung mögen folgende Zahlen einigen Aufschluß geben: Von 1900 g, die in etwa 10stündiger Arbeitszeit erhalten wurden, entfielen 150 g auf die Kohlensäure-Ätherkühlung; der Rest stammte etwa zu gleichen Teilen aus dem Wasser- und Eiskühler.

Digitized by Google

Verarbeitung des im Kohlensäure-Ätherkühler erhaltenen Kondensats.

Die unterhalb -15^0 siedenden Bestandteile bestanden zum größten Teil aus verflüssigtem *Schwefelwasserstoff* und nicht in Reaktion getretenem Acetylen. Sie wurden durch vorsichtiges Abdestillieren entfernt und nicht weiter untersucht. Das von -15 bis $+10^0$ siedende Gas wurde durch Brom geleitet, wodurch fast alles, bis auf einen geringen Rest, stürmisch absorbiert wurde. Dabei nahm der nicht absorbierte Teil mit steigendem Siedepunkte zu. Von diesem wurde ein Teil, mit Luft gemischt, in einer Bürette aufgefangen, zur Entfernung etwa noch vorhandener ungesättigter Teile mit Brom, dann zur Beseitigung von Sauerstoff mit alkalischem Pyrogallol geschüttelt und analysiert. 20,3 ccm Gas ergaben nach der Explosion mit 50,9 ccm Sauerstoff eine Kontraktion von 32,0 ccm. Alkalisches Pyrogallol hinterließ dann einen Stickstoffrest von 11,6 ccm. Also waren 20,3—11, 6 = 8,7 ccm reines Gas verbrannt worden. *Butan*, das dem Siedepunkt nach zu erwarten war, verlangt nach der Gleichung

$$1 \text{ Vol } C_4H_{10} + 6^1/_2 \text{ Vol. } O_2 = 4 \text{ Vol. } CO_2 + 5H_2O$$

eine Kontraktion, die das $3^1/_2$fache des vorhanden gewesenen Butans, im vorliegenden Falle also 30,5 ccm beträgt. Das stimmt mit den gefundenen 32 ccm präter propter überein.

Durch Fraktionierung konnte aus dem Kohlensäure-Äther-Kondensat eine von -4 bis $+2^0$ siedende Fraktion erhalten werden. Diese lieferte beim Einleiten in Brom in Schwefelkohlenstofflösung beträchtliche Mengen gelblicher Krystalle, die aus Alkohol in weißen Nädelchen anschossen und sich durch den bei 117—118° liegenden Schmelzpunkt sowie durch die Analyse als *Butadien-(1,3)-tetrabromid* erwiesen, wodurch die Anwesenheit von *Butadien-(1,3)* bewiesen ist.

Digitized by Google

0,0628 g gaben 0,1268 AgBr.

	Ber. für $C_4H_{10}Br_4$	Gef.
Br	85,56	85,92

Aufarbeitung der höher siedenden Produkte.

Die Kondensate des Wasser- und Eiskühlers wurden zunächst mit Wasserdampf destilliert. Aus dem mit Wasserdampf Flüchtigen wurde dann durch nochmaliges Fraktionieren das darin enthaltene *Thiophen* herausdestilliert. Die dabei verbleibenden Vor- und Nachläufe wurden in der nun beschriebenen Weise aufgearbeitet.

Untersuchung der bis 80° siedenden Fraktionen.

Über 2 Liter Thiophenvorlauf wurden zunächst mit gewöhnlichem Fraktionieraufsatz in eine bis 60° und eine von 60—80° siedende Fraktion zerlegt.

Die bis 60° siedende Fraktion (etwa $^3/_4$ Liter) wurde in sehr viel Wasser gegeben, wobei sich unter schwacher Erwärmung der weitaus größte Teil löste. 62 g eines ungelösten, auf der wäßrigen Schicht schwimmenden Öles wurden später mit analogen Teilen der höher siedenden Fraktion verarbeitet.

Aus der wäßrigen Lösung wurde mit Hilfe eines Birektifikators aus 80° warmem Wasser ein bei etwa 45—49° siedendes Destillat gewonnen. Davon wurden mit einem Hahnschen Aufsatz mit Petroläther vom Siedep. 30—31° als Siedeflüssigkeit die tiefer siedenden Teile abdestilliert, diese nochmals der gleichen Behandlung unterworfen und dann mit Hilfe eines gekühlten mehrkugeligen Aufsatzes die bei 20—24° siedenden Teile herausdestilliert. Die Ausbeute daran war gering. Das Destillat roch intensiv nach Acetaldehyd, reduzierte ammoniakalische Silberlösung, färbte fuchsinschweflige Säure violett und alkalische Nitroprussidnatriumlösung rot, enthielt also in der Tat *Acetaldehyd*. Die Analyse zeigte indessen, daß kein reiner Aldehyd vorlag.

Digitized by Google

0,3155 g gaben 0,7105 CO_2 und 0,2678 H_2O.

	Ber. für C_2H_4O	Gef.
C	54,54	61,42
H	9,09	9,43.

Es mußte also noch ein C- und H-reicherer Körper vorhanden sein. Aus dem durch Differenz ermittelten Sauerstoffgehalt ergibt sich in dem Gemisch ein Gehalt von 80,15 Proz. Acetaldehyd. Der dann noch verbleibende Gehalt an C und H stimmt recht gut auf eine Beimischung von 19,85 Proz. eines Kohlenwasserstoffs der Formel C_4H_6. Ein solches Gemisch verlangt

	Ber.	Gef.
C	61,61	61,42
H	9,49	9,43.

Von Körpern dieser Zusammensetzung kommen folgende in Betracht: Cyclobuten, Siedep. 1,5—2°; Butadien-(1,3), Siedep. —4°; Butadien-(1,2), Siedep. 18—19°; Dimethylacetylen, Siedep. 27—28°, und Äthylacetylen, Siedep. 18°. Die beiden ersten kommen wegen ihres tiefen Siedepunktes kaum in Frage, Butadien-(1,2) wird schon bei 170° in Dimethylacetylen umgewandelt, dürfte also bei der bei etwa 300° durchgeführten Reaktion kaum erhalten geblieben sein. Dagegen ist das Vorhandensein von *Dimethylacetylen* durchaus möglich, wenn auch nicht zu beweisen. Da aber der Körper mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag gibt, ist die Anwesenheit von *Äthylacetylen* recht wahrscheinlich gemacht.

Die bei der ersten Fraktionierung erhaltenen, bei 60—80° siedenden Teile (etwa $1^3/_4$ Liter) wurden einer weiteren Rektifikation mit einer neuerdings beschriebenen Rektifikationssäule unterworfen.[1])

Siedebeginn bei 24°, dann rasches Steigen bis auf 53°.

---

[1]) W. Elsner, Ch. Ztg, **44**, 11 (1920.)

Digitized by Google

	Siedepunkt	Menge	d^{20}	
1	24—58°	853 g	0,7966	sehr konstant bei 56—57°
2	58—79°	38 „	—	—
3	79—82°	75 „	—	—
4	82—82,5	565 „	1,0368	—
5	82,5—82	32 „	—	Temp. sinkt, da Wasser mit übergeht.
Rückstand	—	132 „	—	braun.

Nähere Untersuchung von Fraktion 1. Die Fraktion wurde mit etwa der doppelten Menge Wasser versetzt, wobei sie sich zum größten Teile löste, indem sich gleichzeitig 35 g eines unlöslichen Öles ausschieden. Diese wurden mit den 62 g Öl, das auf gleiche Weise aus der bis 60° siedenden Fraktion erhalten war, vereinigt. Nach öfterem Auswaschen mit Wasser und viermaligem Fraktionieren mit einem *Le Bel-Henninger*-Aufsatz wurden folgende Fraktionen erhalten:

	Siedepunkt	Menge	d_4^{20}		Siedepunkt.	Menge	d_4^{20}
1	42—52°	1,7 g	—	6	69—72°	3,3 g	0,7690
2	52—57°	1,3 „	—	7	72—75°	4,4 „	0,8086
3	57—62°	3,1 „	—	8	75—78°	3,9 „	0,8462
4	62—67°	3,3 „	—	9	78—80°	2,2 „	—
5	67—69°	4,2 „	0,7523	10	80—82°	6,4 „	—

Alle Fraktionen entfärben *Brom* sofort und in beträchtlicher Menge. Gegen *ammoniakalische Kupferlösung* verhalten sie sich folgendermaßen: Fraktion 1—3 geben einen dicken, rostbraunen Niederschlag, der beim Stehen fast schwarz wird.

Fraktion 4 gibt sehr viel langsamer einen braunen Niederschlag in geringer Menge.

Fraktion 5 gibt eine geringe Menge eines rotbraunen Niederschlags.

Fraktion 6—8 geben sehr geringe Mengen bräunlichgelber Substanzen.

Digitized by Google

Fraktion 9 und 10 liefern nur minimale Mengen ebensolcher Niederschläge.

Die Fraktionen 1—4 enthalten viel *Schwefel.* In Fraktion 5 und 6 nimmt der Schwefelgehalt ab. Fraktion 7 und 8 enthalten nur Spuren davon; in Fraktion 9 und 10 nimmt sein Gehalt wieder zu.

Die Prüfung mit *Triäthylphosphin* zeigt, daß der Schwefelgehalt in den Fraktionen 1—5 auf Gehalt an *Schwefelkohlenstoff* zurückzuführen ist. Die Fraktionen 9 und 10 verdanken ihren Schwefelgehalt offenbar geringen Mengen von *Thiophen.*

Zu weiterer Untersuchung waren die Mengen zu gering. Aus den gefundenen Eigenschaften geht aber hervor, daß alle Fraktionen stark ungesättigte Körper enthalten. Bei den Fraktionen 1—5 sind dies mindestens zum Teil einseitig substituierte Acetylenhomologe; das zeigt die Reaktion mit ammoniakalischer Kupferlösung. In den Fraktionen 6—8 scheinen doppelseitig substituierte Acetylenhomologe enthalten zu sein; dafür spricht das hohe spezifische Gewicht. Die den Siedepunkten nach in Betracht kommenden Äthylene und Diolefine sind spezifisch viel leichter.

Die zuerst erhaltene wäßrige Lösung wurde mit Hilfe eines Birektifikators destilliert. Dabei wurden nach einem geringen Vorlauf 630 g eines fast völlig konstant bei 56,5° siedenden Destillats erhalten (auf eine quantitative Ausbeute wurde verzichtet), das nach dem Trocknen mit calcinierter Pottasche und nochmaliger Rektifikation bei 55—56,2° überging. Der Körper gibt mit o-Nitrobenzaldehyd und Natronlauge intensive Indigobildung.

$d^{20} = 0{,}7962$; angegeben für *Aceton* $= 0{,}792$.

Er enthält noch geringe Mengen Schwefel (vielleicht Spuren von Schwefelkohlenstoff). Auch die Analyse zeigt, daß kein reines Aceton vorliegt (ber. für C_3H_6O: C 62,1; H 10,3. Gef. C 59,69; H 10,33). Hydroxylamin liefert damit reines *Acetoxim* in fast weißen, flüchtigen Krystallen vom Schmelzp. 60—61° (angegeben 59—60°).

Digitized by Google

7,017 mg gaben 1,1741 ccm Stickgas bei 28° und 755 mm Druck.

	Ber. für C_5H_7ON	Gef.
N	19,18	18,85

Aus den Fraktionen 4 und 5 der ersten Fraktionierung wurden beträchtliche Mengen *Thiophens* bei weiterer Rektifikation erhalten.

Nachweis von Benzol.

Aus Thiophenvorläufen wurde mit Hilfe eines Hahnschen Aufsatzes unter Verwendung von Benzol als Siedeflüssigkeit die Benzolfraktion herausdestilliert und aus dieser durch vorsichtiges Fraktionieren mit einem fünfkugeligen *Le Bel-Henninger*-Aufsatz der bei 79—82° siedende Teil herausfraktioniert.

$d^{16} = 1{,}0365$; d^{23} von reinem Thiophen $= 1{,}062$.

In dieser Fraktion wurde das Thiophen mit Hilfe von Quecksilberacetat entfernt, mit dem bei 100° nur dieses, nicht aber eventuell vorhandenes Benzol in Reaktion tritt.[1]) Dazu wurden 29 g der Fraktion mit einer Lösung von 240 ccm Eisessig und 240 g Quecksilberoxyd in 1800 ccm Wasser $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde unter Rückfluß gekocht; durch die Reaktionsmasse wurde ohne Rücksicht auf den ausgeschiedenen Niederschlag Dampf geleitet. Dabei gingen nur ganz geringe Mengen eines Öles über, das sich zum größten Teil zu Boden setzte. Die auf dem Wasser schwimmenden, sehr geringen Ölpartikelchen wurden im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, nitriert und dann mit Zinn und Salzsäure reduziert. Das Reduktionsprodukt gab nach dem Alkalischmachen mit Chlorkalk intensive Cyanolreaktion. Demnach war *Benzol* in sehr geringer Menge in der Fraktion vorhanden.

Untersuchung der über 90° siedenden Fraktionen.

Reinigung des Ausgangsmaterials.

Das angewandte Ausgangsprodukt entstammte verschiedenen, zeitlich weit auseinanderliegenden Darstellungen. Da zudem bei der Trennung und dem Nachweis

[1]) Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. 31,2154 (1898); 32, 758 (1899).

Digitized by Google

der einzelnen Fraktionen häufige Vorversuche nötig waren kann über die *quantitativen* Verhältnisse genaues nicht ausgesagt werden.

Das Rohprodukt, mit Wasserdampf flüchtige, über dem Kochpunkt des Thiophens siedende Fraktionen, war eine fast schwarze, übelriechende Flüssigkeit. Sie wurde zunächst mehrmals mit Kalilauge 1:1 unter häufigem Schütteln längere Zeit zum Sieden erhitzt, wobei sich die Kalilauge braun färbte und schwarze, teils feste, teils schmierige Massen sich abschieden. Dann wurde es 4 bis 6 Stunden mit gepulvertem, gebranntem Ätzkalk unter Rückfluß gekocht und nach dem Abgießen vom Kalk mit Wasserdampf destilliert. Die zuerst übergehenden Anteile waren leichter als Wasser; ein geringer, zuletzt übergehender Teil sank in Wasser unter.

Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurden von dem ganzen Destillat unter Anwendung eines Birektifikators die bis 155° siedenden Teile abdestilliert. Dabei gingen von 4706 g 3462 g über. Das Destillat war schwach gelblich, etwas trüb und dunkelte nach. Der Rückstand war fast schwarz.

Das Destillat wurde noch zweimal mit viel gepulvertem Kali gekocht, von den dabei abgeschiedenen dunklen Massen getrennt, mit Wasserdampf destilliert und diese Reinigung nochmals wiederholt. Das resultierende, gelbliche bis dunkelgelbe Destillat, dessen Menge durch die verschiedenen Reinigungsverfahren sich bis auf 2820 g vermindert hatte, wurde mit Hilfe der oben angegebenen Rektifiziersäule fraktioniert:

Fraktion	Siedepunkt	Menge	Charakter
1.	bis 88°	264 g	farblos, nicht nachdunkelnd
2.	88—109°	48 g	fast farblos, kaum nachdunkelnd
3.	109—120°	273 g	gelblich werdend
4.	120—128°	69 g	gelb, etwas nachdunkelnd
5.	128—135°	75 g	ziemlich nachdunkelnd
6.	135—140,5°	1051 g	„ „
7.	140,5—145°	137 g	„ „

Digitized by Google

Schon diese erste Fraktionierung gestattet gewisse Schlüsse. Aus Fraktion 1 konnten leicht 223 g reines Thiophen gewonnen werden. Die erhebliche Menge von Fraktion 3 verrät die Anwesenheit von *Methylthiophenen*, die sehr große Menge von Fraktion 6 diejenige von *Dimethyl-* bzw. *Äthylthiophenen.* Die geringe Menge der dazwischenliegenden Fraktionen zeigt, daß andere Körper nicht oder doch nicht in erheblichen Mengen vorhanden sind.

Untersuchung der Thiotolenfraktion (109—120°).

Die Fraktion wurde noch zweimal mit einer kleineren Rektifiziersäule über Natrium rektifiziert, wobei außer einem Vorlauf (45 g) 140 g eines völlig konstant bei 110—111,8° siedenden Destillats gewonnen wurde. Die zunächst völlig farblose Fraktion färbte sich beim Stehen gelblich. Sie wurde daher noch zweimal mit Natrium längere Zeit gekocht und dann über Natrium destilliert, wobei sie konstant bei 110,2—111,6° überging. Menge = 95 g.

0,0998 g gaben 0,2695 CO_2 und 0,0659 H_2O.
0,0820 g „ 0,2208 CO_2 „ 0,0539 H_2O.
0,1563 g „ 0,4216 CO_2 „ 0,1051 H_2O.
0,1275 g „ 0,1618 $BaSO_4$.
0,1105 g „ 0,1379 $BaSO_4$.

	Ber. für C_5H_6S	Gef.		
C	61,24	73,65	73,41	73,57.
H	6,12	7,34	7,31	7,47.
S	32,65	17,40	17,16.	

$d^{19} = 0{,}9390$. d^{16}_4 für 3-Thiotolen = 1,025.

Analysen und spez. Gew. zeigen, daß die Fraktion nicht aus reinem Thiotolen besteht, sondern noch eine C- und H-reichere und S-ärmere Substanz enthalten muß. Dem außerordentlich konstanten Siedepunkt nach könnte das wohl nur *Toluol* sein. Die erhaltenen Werte stimmen in der Tat recht gut auf ein Gemisch von 54,85 Proz. Thiotolen und 45,15 Proz. Toluol.

Digitized by Google

	Ber. für ein solches Gemisch	Gef. im Mittel
C	74,82	73,54
H	7,29	7,37
S	17,90	17,28

Mittleres spez. Gew. eines solchen Gemisches etwa = 0,9541.

7,8 g der Fraktion wurden in der früher beschriebenen Weise[1]) mit 220 g gesättigter Sublimatlösung und 44 g 33prozentiger Natriumacetatlösung zur Reaktion gebracht. Nach 3 Tagen wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Dann wurde er mit unzureichenden Mengen Alkohol so oft ausgekocht, bis beim Erkalten nichts mehr ausfiel. So wurden 3 Fraktionen weißer, glänzender Krystalle erhalten, die alle drei nach vorherigem Sintern bei 202—203° schmolzen. Mischschmelzp. mit *5-Quecksilberchlorid-2-thiotolen* ebenso.

0,8621 g gaben 0,5178 Hg.

	Ber. für C_5H_5SClHg	Gef.
Hg	60,15	60,06.

1,1 g des Körpers wurden, wie früher angegeben[2]), mit 2 Mol Rhodannatrium behandelt. Das dabei erhaltene Produkt zersetzte sich bei 203° unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung. Es erwies sich dadurch als *5-Quecksilberrhodanid-2-thiotolen.*

0,2593 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei 22,5° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_5NS_2Hg$	Gef.
N	3,94	4,09.

Der aus der Fraktion mit Sublimat erhaltene alkohollösliche Körper bestand also aus reinem *5-Quecksilberchlorid-2-thiotolen;* in der Fraktion war demnach *2-Thiotolen* enthalten.

Bei der erschöpfenden Extraktion des Rohproduktes mit Alkohol hinterblieben 4,3 g eines alkoholunlöslichen, amorphen Produktes, das der Analyse nach ein *Diquecksilberchloridthiotolen* war.

[1]) Steinkopf u. Bauermeister, diese Annalen **403**, 63 (1914).
[2]) Steinkopf, diese Annalen **424**, 40 (1921).

Digitized by Google

0,3762 g gaben 0,2654 Hg.
0,6161 g „ 0,4345 Hg.
0,2641 g „ 0,0952 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_4Cl_2SHg_2$	Gef.	
Hg	70,55	70,55	70,50.
S	5,64	4,96.	

Da nur *3-Thiotolen* ein Diquecksilberchloridderivat liefert, muß auch dieses in der Fraktion enthalten gewesen sein. Auffallend ist, daß dieses im Gemisch mit 2-Thiotolen keine Spur eines Monoquecksilberchloridderivates gebildet hat. Das hängt offenbar mit den durch die Löslichkeit bedingten Gleichgewichtsverhältnissen zusammen.

Untersuchung der Thioxenfraktion (135—140,5°).

Da die Fraktion sich ziemlich dunkel färbte, wurde sie so oft mit Natrium mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht, bis dies nicht mehr braune, unangenehm riechende Massen bildete, sondern nur noch wenig angegriffen wurde. Dann wurde sie über Natrium mit Hilfe eines Birektifikators rektifiziert.

Fraktion	Siedepunkt	Menge	Charakter	Dichte
1.	bis 136,6°	15 g	—	—
2.	137,6—138	367 „	farblos, stark lichtbrechend	0,9612 (20°)
3.	138 —139	73 „	„ „ „	0,9628 (20°)
4.	Rückstand	10 „	—	—

Fraktion 2 wurde analysiert:

0,1052 g gaben 0,2719 CO_2 und 0,0808 H_2O.
0,0574 g „ 0,1479 CO_2 „ 0,0425 H_2O.
0,1230 g „ 0,3182 CO_2 „ 0,0920 H_2O.
0,1613 g „ 0,2624 $BaSO_4$.

	Ber. für C_6H_8S	Gef.		
C	64,29	70,49	70,28	70,55
H	7,14	8,54	8,23	8,31.
S	28,57	22,36.		

Angegebene Dichte für Thioxen . . . 0,992—1,008.
„ „ „ 2-Äthylthiophen 0,990 (24°).

Digitized by Google

Auch hier zeigen Analysen und spez. Gew., daß es sich um ein Gemisch von *Thioxen* bzw. *Äthylthiophen* und *Xylol* bzw. *Äthylbenzol* handeln muß. Für ein Gemisch von 76,99 Proz. Thioxen bzw. Äthylthiophen und 23,01 Proz. Xylol bzw. Äthylbenzol werden folgende Werte gefordert:

	Ber.	Gef. im Mittel
C	70,33	70,44
H	7,67	8,36
S	22,00	22,36.

Mittleres spez. Gew. des angenommenen Gemisches = 0,97.

Nachweis von 2,3-Thioxen in Fraktion 2.

12 g der Fraktion 2 wurden mit 900 g Sublimatlösung, 180 g Natriumacetatlösung und 1500 ccm Alkohol zur Reaktion gebracht. Das dabei ausfallende Produkt (25,5 g) erwies sich als nur zum Teil in Alkohol löslich.

Der *alkohollösliche Teil* war nicht einheitlich. Durch sorgfältiges und sehr häufig wiederholtes fraktioniertes Krystallisieren aus Alkohol, Aceton und schließlich Benzol konnte daraus 1 g verfilzte Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 211—213° nach vorherigem Sintern gewonnen werden, die in Gemisch mit *5-Quecksilberchlorid-2,3-thioxen*[1]) den gleichen Schmelzpunkt zeigten. Die Substanz wurde in der früher[1]) angegebenen Weise mit 2 Mol Rhodannatrium umgesetzt. Dabei resultierte ein Produkt, das aus Essigester in verfilzten Nädelchen anschoß, die sich bei 201—202° schwarz färbten und auch bei weiterem Erhitzen nicht schmolzen, sich also ganz wie *5-Quecksilberrhodanid-2,3-thioxen* verhielten.

0,1919 g gaben 6,8 ccm Stickgas bei 19° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_7NS_2Hg$	Gef.
N	3,79	4,05.

Damit ist die Anwesenheit von *2,3-Thioxen* in der Fraktion 2 bewiesen.

[1]) **Steinkopf**, diese Annalen **424**, 46 (1921).

Digitized by Google

Beweis der Abwesenheit von Quecksilberchlorid-3-äthylthiophen und Quecksilberchlorid-2,4-thioxen in der alkohollöslichen Substanz.

Wie früher gezeigt wurde[1]), verhalten sich die HgCl-Derivate der isomeren Äthylthiophene und Thioxene bei der Einwirkung von *zwei* Molekülen Rhodannatrium verschieden. *2-Äthylthiopen*, *2,3-*, *2,5-* und *3,4-Thioxen* geben dabei die entsprechenden Rhodanide, während *2,4-Thioxen* das entsprechende Quecksilberdithienylderivat liefert. Das Verhalten von *3-Äthylthiophen* war bisher nicht bekannt, es wurde daher zunächst untersucht.

4 g *3-Äthylthiophen* (dargestellt aus äthylbernsteinsaurem Natrium und Phosphorpentasulfid) wurden in 225 g Alkohol gelöst und diese Lösung zu einer solchen von 330 g gesättigter, wäßriger Sublimatlösung und 68 g 33prozentiger Natriumacetatlösung gegeben. Erst nach einiger Zeit trat Bildung eines Niederschlages ein. Nach 3 Tagen waren 18 g entstanden. Nach dem Filtrieren und Trocknen wurde die Substanz mehrfach mit Benzin ausgekocht und das beim Erkalten Ausfallende aus Benzin umkrystallisiert, woraus es in sehr schönen, glänzenden farblosen Krystallen ausfiel. Ausbeute gering. Schmelzp. = 67—68°, nachdem es schon bei etwa 64° weich geworden war.

0,1323 g gaben 0,0916 BaSO.

	Ber. für C_6H_7ClSHg	Gef.
S	9,25	9,52

Das *2-(oder 5-)Quecksilberchlorid-3-äthylthiophen* ist in der Kälte in Essigester und Aceton sehr leicht, in Benzol leicht, in Äther ziemlich leicht und in Alkohol und Benzin wenig löslich. In der Wärme lösen auch diese beiden leicht bzw. ziemlich leicht.

Der in Benzin unlösliche Körper kam aus viel heißem Nitrobenzol in verfilzten, weißen Massen heraus, die sich unter dem Mikroskop als haarfeine Nädelchen

[1]) Steinkopf, diese Annalen **424**, 28 (1921).

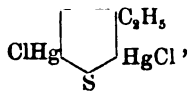
Digitized by Google

erwiesen. Er schmilzt unter Schwarzfärbung und Zersetzung bei 295—297°.

0,4377 g gaben 0,2995 Hg.

	Ber. für $C_6H_6Cl_2SHg_2$	Gef.
Hg	68,85	68,43.

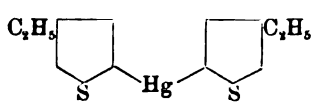
Das *2,5-Diquecksilberchlorid-3-äthylthiophen*,



ist in der Kälte in Pyridin leicht, in Nitrobenzol sehr wenig löslich. In der Wärme lösen Nitrobenzol und Äthylbenzoat schwer, Brombenzol sehr schwer, Alkohol und Xylol praktisch gar nicht.

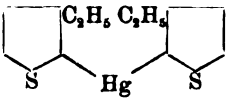
Quecksilberchlorid-3-äthylthiophen liefert mit zwei Mol Rhodannatrium *kein* Rhodanid, sondern *3,3'-Diäthyl-2,2'-(oder 5,5'-)quecksilberdithienyl.*

Eine Lösung von 0,8 g *Quecksilberchlorid-3-äthylthiophen* in 5 ccm Aceton wurde mit einer solchen von 0,4 g Rhodannatrium in 5 ccm Aceton versetzt. Nach längerem Stehen wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und das Filtrat mit viel Wasser versetzt. Es fiel ein schweres Öl, das bald krystallinisch erstarrte. Ausbeute nach dem Waschen mit Wasser 0,35 g. Aus wenig absolutem Alkohol weiße Nädelchen, die bei 65° erweichen und bei 68° schmelzen. Daß nicht etwa unverändertes Ausgangsprodukt vorliegt, das ja den gleichen Schmelzp. besitzt, zeigt der Mischschmelzp. beider, der zwischen 40 und 50° lag. Mit Eisenchlorid gibt der Körper keine Rhodanreaktion. Er ist chlorfrei. Der erhaltenen Ausbeute und der qualitativen Zusammensetzung nach kann der Körper nur das *Diäthylquecksilberdihienyl*



Digitized by Google

oder



sein. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus.

Der Körper ist in Äther, Aceton und warmem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol wenig löslich.

Die Quecksilberchloridverbindung des 3-Äthylthiophens verhält sich also gegenüber 2 Mol Rhodannatrium wie 2,4-Thioxen.

Zur Prüfung, ob in dem alkohollöslichen Teil des Einwirkungsproduktes von Sublimat auf die Fraktion 2 *3-Äthylthiophen* bzw. *2,4-Thioxen* enthalten sei, wurde nun folgendermaßen verfahren:

Wie oben wurde die Fraktion 2 mit Sublimat zur Reaktion gebracht, der lösliche Teil mit heißem Alkohol ausgezogen und zur Gewinnung der gesamten Menge mit Wasser versetzt. Das so erhaltene Gemisch der Monoquecksilberchloridverbindungen ergab bei der Analyse fast den erwarteten Quecksilber- und Schwefelgehalt von Quecksilberchloridthioxen bzw. -äthylthiophen. Es war wohl durch ein wenig Diquecksilberchloridderivat verunreinigt, das in Spuren mit gelöst war.

0,4870 g gaben 0,2835 Hg.
0,2699 g „ 0,1705 $BaSO_4$.

	Ber. für C_6H_7ClSHg	Gef.
Hg	57,72	58,21
S	9,23	8,69

1,1 g des Gemisches, gelöst in 70 ccm Aceton, wurden mit 0,6 g Rhodannatrium (etwas mehr als 2 Mol), gelöst in 12 ccm Aceton, zur Reaktion gebracht. Das nach dem Filtrieren und Fällen mit Wasser erhaltene Produkt wurde mit Wasser, wenig Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute = 0,9 g.

Digitized by Google

0,3327 g gaben 0,1806 Hg.
0,2301 g „ 8,2 ccm Stickgas bei 12,5° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_7NS_2Hg$	Gef.
Hg	54,20	54,28
N	3,79	4,14

Danach wird das ganze Rohquecksilberchloridderivat durch 2 Mol Rhodannatrium quantitativ in das Rhodanid übergeführt. Da die Quecksilberchloridderivate des *3-Äthylthiophens* und *2,4-Thioxens* unter den gleichen Umständen die entsprechenden Quecksilberdithienylderivate geben, können sie darin nicht enthalten gewesen sein.

Der in Alkohol unlösliche Teil des Sublimateinwirkungsproduktes der Fraktion 2.

Der in Alkohol unlösliche Anteil des aus 12 g der Fraktion 2 mit Sublimat und Natriumacetat entstandenen Produktes betrug 4,8 g. Er war gelblich und amorph. Seiner Analyse nach ist er ein *Diquecksilberchloridderivat* des Thioxens bzw. Äthylthiophens oder ein Gemisch von beiden.

0,7440 g gaben 0,5150 Hg.
0,2999 g „ 0,1133 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_6Cl_2SHg_2$	Gef.
Hg	68,85	69,21
S	5,51	5,20

Da nach früheren Untersuchungen[1]) nur Thiophene mit freien α-Stellungen Diquecksilberchloridderivate zu liefern imstande sind, kann in ihm nur *2,5-Diquecksilberchlorid-3,4-thioxen* oder *2,5-Diquecksilberchlorid-3-äthylthiophen* vorliegen. Daß in dem *alkohollöslichen* Teile die Abwesenheit eines 3-Äthylthiophenderivats nachgewiesen wurde, spricht nicht gegen dessen Anwesenheit im alkoholunlöslichen Teil, da ähnliche Verhältnisse wie bei den beiden Thiotolenen vorliegen können, bei denen ebenfalls das 3-Thiotolenderivat im alkohollöslichen Teile

[1]) Steinkopf, diese Annalen **424**, 25 (1921).

Digitized by Google

fehlte, im alkoholunlöslichen aber vorhanden war. In der Tat läßt sich leicht zeigen, daß das Diquecksilberderivat identisch ist mit dem *2,5-Diquecksilberchlorid-3-äthylthiophen.* Das Rohprodukt schmilzt unter Schwarzfärbung und Zersetzung bei 280—285°. In heißem Nitrobenzol ist es zwar schwer, aber bis auf minimale Spuren vollkommen löslich und fällt daraus in verfilzten Krystallen aus, die sich unter dem Mikroskop als haarfeine Nädelchen erweisen. Das krystallisierte Produkt zeigt unter Schwärzung und Zersetzung Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des *2,5-Diquecksilberchlorid-3-äthylthiophens* = 297—298°. Damit ist die Anwesenheit von *3-Äthylthiophen* in der Thioxenfraktion bewiesen.

Die Diquecksilberchloridverbindung des 3,4-Thioxens, die auch in Betracht käme, ist in Nitrobenzol nur in ganz geringer Menge löslich; bei 330° ist sie weder zersetzt noch geschmolzen. 3,4-Thioxen ist also in der Thioxenfraktion nicht oder doch nicht in nachweisbarer Menge vorhanden.

Nachweis von 2-Äthylthiophen in der Thioxenfraktion.

Wie Steinkopf und Schubart[1]) gezeigt haben, kann man die Tatsache, daß Benzol und seine einfacheren Homologen mit Säurechloriden und Phosphorpentoxyd erst beim Erhitzen unter Druck, Thiophen und seine Homologen aber schon beim Kochen unter Rückfluß Ketone bilden, zum Nachweis letzterer im Gemisch mit ersteren benutzen. Diese Reaktion wurde daher auch auf die Thioxenfraktion angewandt. Zu diesem Zweck wurde die bei 136,8—138° siedende Fraktion nochmals sorgfältig über Natrium destilliert und in eine sehr konstant siedende Hauptfraktion vom Sdp. 136,9—137,6° (I) und einen geringen Nachlauf vom Sdp. 137,6—138,2° (II) zerlegt. Beide Fraktionen wurden dann in folgender Weise mit Acetylchlorid zur Reaktion gebracht:

[1]) Steinkopf u. Schubart, diese Annalen **424**, 5 (1921)

Digitized by Google

Je 50 g der Fraktion wurden mit 50 g Acetylchlorid und 1 g Phosphorpentoxyd unter Rückfluß im Ölbade erhitzt. Bei etwa 45° (Bad) begann schwache Chlorwasserstoffentwicklung. Die Temperatur wurde in dem Maße, wie die Chlorwasserstoffentwicklung nachließ, allmählich bis schließlich auf 110—120° (Bad) gesteigert. Im ganzen wurde 19 Stunden erhitzt. Die Chlorwasserstoffentwicklung war dann nur noch schwach und stoßweise. Das Reaktionsprodukt wurde mit Sodalösung behandelt, ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Die ketonartig riechenden Rückstände beider Fraktionen wurden im Vakuum zuerst für sich 4—5 mal, dann unter Zusammengabe der dem Siedepunkt nach entsprechenden Anteile noch 3 mal systematisch fraktioniert. Dabei trennten sie sich schließlich in folgende beiden Hauptfraktionen:

I.	107—110°	14 mm	3,5 g
II.	120—122°	14 mm	15,5 g.

Fraktion I roch ähnlich wie Acetothienon, war stark lichtbrechend und völlig farblos, dunkelte aber mit der Zeit nach. Fraktion II war weniger stark lichtbrechend, ebenfalls farblos und dunkelte nicht nach.

Ihre Siedepunkte unter Atmosphärendruck wurden nach der von Pawlewski[1]) angegebenen Methode bestimmt:

Fraktion I siedete bei 222—223° (unkorr.) unter starker Dunkelfärbung und Entwicklung eines stechenden Nebengeruches. Fraktion II siedete bei 239—240° (unkorr.) unter viel schwächerer Dunkelfärbung. Ein stechender Geruch war kaum zu bemerken.

Analyse von Fraktion I:

0,2206 g gaben 0,5027 CO_2 und 0,1232 H_2O.

Analyse von Fraktion II:

0,1200 g gaben 0,2740 CO_2 und 0,0662 H_2O.

---

[1]) Pawlewski, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 88 (1881).

Digitized by Google

	Ber. für $C_6H_{10}OS$	Gef.	
C	62,34	62,15	62,27
H	6,49	6,65	6,13

Beide Fraktionen besitzen also die Zusammensetzung eines *Dimethyl-* bzw. *Äthylacetothienons.*

Das Semicarbazon der Fraktion I.

1 g des Ketons in 7 ccm Alkohol und 1 g Semicarbazidchlorhydrat + 1 g Kaliumacetat in 3 g Wasser lieferten 1,1 g Krystalle, die nach eintägigem Stehen abfiltriert und getrocknet wurden. Sie begannen bei 135° zu sintern und schmolzen bei 142—145° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 160—165° fast klar wurde, waren also inhomogen. Fraktionierte Krystallisation führte zu keiner scharfen Trennung. Ein unscharf bei 143—148° schmelzendes, krystallisiertes Produkt ergab folgende Analysenwerte:

0,0743 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 16° und 755 mm Druck.
0,1021 g „ 0,1096 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_{12}ON_2S$	Gef.
N	19,91	19,97
S	15,17	14,76

Die Konstitution dieses Semicarbazons ließ sich bisher nicht aufklären.

Das Oxim der Fraktion II.

2 g des Ketons, 1,6 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3,1 g Natriumacetat in wenig Wasser und Alkohol bis zur klaren Lösung 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann schied Wasser ein Öl ab, das bald krystallinisch erstarrte. Ausbeute 1,2 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin zeigte es den konstanten Schmelzpunkt von 108—110° nach vorherigem Sintern. Mischschmelzpunkt mit dem Oxim des *2-Äthyl-5-acetothienons* = 108—109°.

Digitized by Google

Das Semicarbazon der Fraktion II.

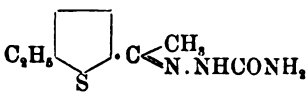
1 g des Ketons wurde unter denselben Bedingungen wie oben mit Semicarbazidchlorhydrat zur Reaktion gebracht. Nach 6 Stunden wurden die entstandenen Krystalle abfiltriert. In Alkohol ist der Körper zum größeren Teil in der Hitze löslich; beim Erkalten fallen Krystalle, die nach nochmaligem Krystallisieren bei 214° schmelzen.

0,0934 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 14° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{13}ON_3S$	Gef.
N	19,91	20,14

Der Körper ist unlöslich in Benzin und Äther, in Spuren löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Aceton und leicht löslich in heißem Alkohol in dem er sich in der Kälte schwer löst.

2-Äthyl-5-acetothienon-semicarbazon,



Da das Semicarbazon des *2-Äthyl-5-acetothienons* nicht bekannt war und angenommen wurde, daß das Semicarbazon der Fraktion II mit diesem identisch sei, wurde es in ganz analoger Weise aus *2-Äthyl-5-acetothienon*, das aus *2-Äthylthiophen* mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid gewonnen war, dargestellt. Es krystallisierte aus Alkohol in Blättchen, die bei 215° nach vorherigem Sintern schmolzen.

0,0870 g gaben 15,1 ccm Stickgas bei 15,5° und 750,5 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{13}ON_3S$	Gef.
N	19,91	20,03

Die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben wie die des Semicarbazons aus Fraktion II. Da auch der Mischschmelzpunkt beider identisch war, war ihre Identität erwiesen und damit die Anwesenheit von *2-Äthylthiophen* in der Thioxenfraktion festgestellt.

Versuch des Nachweises von Xylol in der Thioxenfraktion.

150 g der Fraktion vom Sdp. 136,8—138° wurden in 3 Portionen mit je 240 g Quecksilberoxyd, 240 ccm

Digitized by Google

Eisessig und 1800 ccm Wasser eine Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann das nicht merkurierte Öl mit Wasserdampf abgeblasen (Ausbeute 15,7 g). Da dies noch schwach schwefelhaltig war, sich auch durch Destillation über festes Mercuriacetat nicht davon befreien ließ, wurde es mit wenig wasserfreiem Aluminiumchlorid zur Zersetzung der Thioxene einige Zeit unter Rückfluß gekocht, wobei sofort unter starker Erwärmung Rotfärbung eintrat, mit kalter, verdünnter Salzsäure zersetzt, mit Dampf destilliert, über Natrium 1 Stunde gekocht und dann zweimal über Natrium rektifiziert.

Siedepunkt	Menge	d_4^{20}
I. 135—136°	0,9 g	
II. 136—139	6,1 g	0,8664
III. 139—140	0,9 g	

Angegeben für	Siedepunkt	Dichte
o-Xylol . . .	142—143°	0,756 (14°)
m-Xylol . . .	139,8°	0,878 (0°)
p-Xylol . . .	138	0,862 (19,5°)
Äthylbenzol . .	136	0,866

Die physikalischen Konstanten sprechen deutlich für das Vorhandensein von Xylolen eventuell im Gemisch mit Äthylbenzol. Indessen ist die näher untersuchte Fraktion II noch immer schwach schwefelhaltig, so daß trotz der intensiven Behandlung eine völlige Zerstörung der Thioxene nicht gelungen ist. Eine weitere Reinigung war aber wegen der geringen Ausbeute nicht möglich. Doch zeigt die Analyse wieder deutlich, daß in der Tat ein Gemisch von Thioxenen mit Xylolen vorliegt:

0,1088 g gaben 0,3445 CO_2 und 0,0946 H_2O.

	Gef.
C	86,36
H	9,66

Digitized by Google

Die aus der für Schwefel verbleibenden Differenz von 3,98 Proz. berechnete Menge Thioxen beträgt 13,93 Proz. Ein Gemisch davon mit 86,07 Proz. Xylol verlangt 86,91 Proz. C und 9,12 Proz. H.

Bei der Oxydation von 3 g der Fraktion II mit Kaliumbichromat in verdünnt schwefelsaurer Lösung wurde eine Säure erhalten, deren Menge zu näherer Untersuchung zu gering war, die aber mit Chlorzink und Resorcin intensive Fluoresceinreaktion gab. Da sie ebenfalls schwach schwefelhaltig war, könnte die Reaktion auch von *Thiophen-2,3-dicarbonsäure* herrühren, da ja 2,3-Thioxen in der Fraktion nachgewiesen war. Indessen darf man bei der Intensität der Reaktion wohl mit Berechtigung auf das Vorhandensein von *Phthalsäure* schließen, so daß die Anwesenheit von *o-Xylol* ziemlich wahrscheinlich gemacht worden ist.

Theoretische Betrachtungen.

Bei der Reaktion zwischen Acetylen und erhitztem Pyrit wurde bisher folgendes festgestellt:

Mit Sicherheit bewiesen ist die Bildung von

Kohlenstoff,	Benzol,
Wasserstoff,	Thiophen,
Schwefelwasserstoff,	2-Thiotolen,
Methan,	3-Thiotolen,
Butadien-(1, 3),	2,3-Thioxen,
Acetaldehyd,	2-Äthylthiophen,
Schwefelkohlenstoff,	3-Äthylthiophen.
Aceton,	

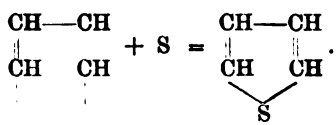
Mit großer Wahrscheinlichkeit ist nachgewiesen die Bildung von

Butan,	Toluol,
Äthylacetylen,	Xylol.

Außerdem sind sicher noch höhere Homologe des Acetylens, und zwar sowohl ein- wie zweiseitig substituierte, vorhanden.

Digitized by Google

Die Spaltung in *Kohlenstoff* und *Wasserstoff*, sowie die Bildung von *Methan*, *Benzol* und dessen Homologen bei so niedriger Temperatur ist nicht verwunderlich; sie ist bei Anwesenheit von Katalysatoren, z. B. von Eisen oder Koks, schon des öfteren beobachtet worden.[1]) Da nach früheren Versuchen[2]) unter sonst gleichen Bedingungen Schwefeleisen die Kondensation des Acetylens bei gleich tiefer Temperatur nicht zu erzwingen vermag, muß man wohl annehmen, daß der Pyrit selbst als Katalysator im vorliegenden Falle dient. Daß nicht etwa die im Pyrit außer dem Ferrisulfid vorhandenen Verunreinigungen die katalytische Wirkung bedingen, geht, wie ebenfalls schon früher gezeigt werden konnte[2]), daraus hervor, daß aus reinem Eisen und Schwefel hergestellter synthetischer Pyrit ebenfalls kondensierend zu reagieren vermag. Man muß aber wohl annehmen, daß die katalytische Wirkung, was die Thiophenbildung anbetrifft, nur für das Zustandekommen des ersten Kondensationsproduktes erforderlich ist, als welches in der ersten Abhandlung ein ungesättigter Rest der Form –CH=CH–CH=CH– angenommen wurde. Dieser vermag dann als sehr reaktionsfähig die mannigfaltigsten Umsetzungen einzugehen, z. B. sich mit dem Schwefel des Pyrits zu *Thiophen* zu vereinigen:



Eine katalytische Wirkung des Pyrits kann man in diesem Falle nicht annehmen, da ja ein Körper nicht gleichzeitig katalytisch und molekular reagieren kann. Das widerspräche der Definition vom Wesen der Katalysatoren.

Für die Bildung obigen Restes als des primären Kondensationsproduktes spricht das Auftreten von *Buta-*

[1]) Vgl. z. B. Berthelot, Ann. chim. phys. [4] 9, 448 (1866).
[2]) Steinkopf u. Kirchhoff, diese Annalen 403, 1 (1914).

Digitized by Google

dien-(1,3) und *Butan*, die offenbar durch Hydrierung, partielle oder totale, aus jenem entstehen:

$$-CH{=}CH-CH{=}CH- \xrightarrow{H_2} CH_2{=}CH-CH{=}CH_2$$

$$\xrightarrow{H_2} (CH_3-CH{=}CH-CH_3) \xrightarrow{H_2} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3.$$

Die dabei anzunehmende Zwischenbildung des *Dimethylacetylens* konnte zwar nicht nachgewiesen werden, ist aber nach dem oben Gesagten sehr wahrscheinlich. Wenn früher[1]) gesagt wurde, daß katalytische Einflüsse bei der Reaktion keine Rolle spielen, so gilt das demnach nur für die Bildung des Thiophens aus dem primären Kondensationsprodukt, nicht aber für die Kondensation des Acetylens überhaupt.

Die Bildung von *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelkohlenstoff* ist leicht verständlich. Der *Acetaldehyd* wird sich direkt aus dem Acetylen und Wasser gebildet haben, das aus dem in lufttrockener Form angewandten Pyrit stammt. Hier liegt wieder eine katalytische Reaktion vor. Dieselbe ist bekannt; Oxyde oder Oxydgemische[2]), auch Holzkohle, eventuell bei Gegenwart von Salzen oder Oxyden verschiedener Metalle[3]), vermögen sie auszulösen. Auffallender und von besonderem Interesse ist das Vorhandensein der verschiedensten Körper mit ungerader Kohlenstoffanzahl, so z. B. von *Aceton*, das offenbar der Einwirkung von Wasser auf primär entstandenes *Allylen* seine Bildung verdankt, ferner von *Toluol* sowie von *2-* und *3-Thiotolen*. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den pyrogenen Acetylenkondensationen, die R. Meyer[4]) mit seinen Schülern im Anschluß an die klassischen Arbeiten von Berthelot durchgeführt hat. Er erhielt aus Ace-

[1]) Steinkopf u. Kirchhoff, a. a. O.; vgl. dazu auch Tschitschibabin, Journ. russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 703 (1915); Zentralbl. **1916**, I, 1920.

[2]) D.R.P. 384357; Zentralbl. **1921**, II, 1019; F.P. 518086 und 518574; Zentralbl. **1921**, IV, 513.

[3]) A.P. 1355299; Zentralbl. **1921**, II, 645.

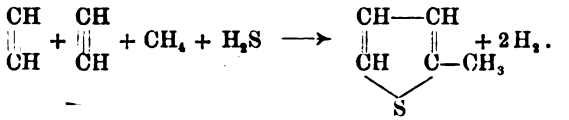
[4]) R. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1609 (1912); **46**, 3183 (1913); **47**, 2765 (1914); **50**, 422 (1917); **51**, 1571 (1918).

Digitized by Google

tylen und Wasserstoff bei 640—650° unter anderem Toluol sowie α- und β-Methylnaphthalin und deutet die Entstehung des Toluols durch Einwirkung von Methan auf primär gebildetes Benzol:

$$C_6H_6 + CH_4 = C_6H_5CH_3 + H_2.$$

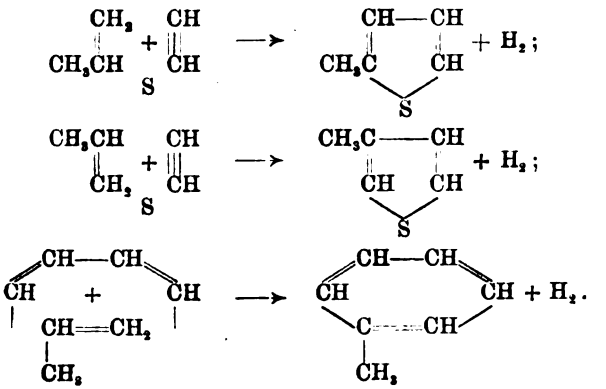
Daß bei der Einwirkung von Methan auf Acetylen bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff Thiotolen sowie Thioxen, allerdings in kleiner Menge, gebildet wird, konnte er durch das Experiment beweisen:



Da nun aber nach einer neueren Beobachtung[1]) Acetylen und Methan unter dem Einfluß von Kontaktkörpern schon bei 100—200° mit 70 prozentiger Ausbeute im Sinne der Gleichung:

$$CH:CH + CH_4 = CH_3.CH{=}CH_2$$

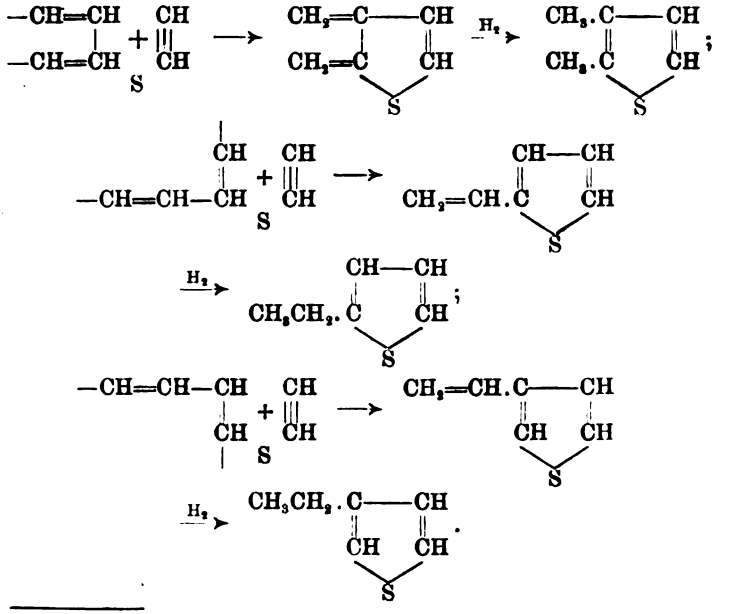
sich zu *Propylen* vereinigen sollen, wäre es auch möglich, daß das Thiotolen und analog natürlich auch das Toluol durch Kondensation aus primär entstandenem Propylen mit 1 Mol Acetylen und Schwefel oder mit 2 Mol Acetylen bzw. dem aus 2 Mol Acetylen angenommenen ungesättigten Rest gebildet worden ist:



[1]) Heinemann, Oe. P. 82465; Zentralbl. 1921, IV, 191.

Digitized by Google

Nun könnte man ja die Bildung von Xylolen sowie von Thioxenen, wenigstens von 2,4-, 2,5- und 3,4-Thioxen, analog durch Reaktion von 2 Molekülen Propylen und einem Molekül Acetylen bzw. Schwefel erklären. Aber gerade bei dem einzigen Thioxen, dessen Anwesenheit mit Sicherheit bewiesen wurde, dem 2,3-Thioxen, versagt diese Annahme ebenso wie bei den beiden Äthylthiophenen. Auch die erheblich größere Menge, in der diese Körper gegenüber den Thiotolen im Reaktionsgemisch vorliegen, macht es nicht wahrscheinlich, daß sie ihre Entstehung einer solchen reichlich komplizierten Reaktion verdanken. Hier wie bei den Xylolen ist wohl in Anlehnung an die Erklärung, die R. Meyer und A. Tanzen[1]) für die Bildung des Styrols gegeben haben, die Annahme die plausibelste, daß die Körper durch weitere Kondensation des oben angenommenen primären Acetylenkondensationsproduktes mit einem Mol Acetylen und Schwefel oder mit sich selbst und nachherige Hydrierung entstanden sind:



[1]) R. Meyer u. A. Tanzen, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3183 (1913).

Digitized by Google

Übrigens ist das Verhältnis der im Reaktionsgemisch vorhandenen Thiotolene zum Toluol bzw. der Thioxene zu den Xylolen ursprünglich sicher ein anderes, und zwar mehr zugunsten der Thiotolene und Thioxene verschobenes. Durch die versuchte Reinigung durch häufiges Erhitzen über Natrium ist ein ganz erheblicher Teil der Thiophenderivate offenbar völlig zersetzt worden, da, wie wir fanden, schon Thiophen selbst im Gegensatz zu der Angabe von H. Scheibler[1]) nicht nur durch Kalium, sondern auch durch Natrium wenigstens durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur, sei es im Rohr bei 140° bis 160° oder sei es in Tetralinlösung bei über 120°, stark angegriffen wird, wobei das Natrium zu braunen bis schwarzen Massen umgewandelt wird, die nur zum Teil aus Schwefelnatrium bestehen, zum Teil aber noch organisch sind. Sicher tritt also hierbei ein teilweiser *völliger* Abbau des Thiophens genau wie bei der Einwirkung von Kalium ein. Möglicherweise liegt aber auch die Bildung ähnlicher Natriumverbindungen vor, wie sie von Weissgerber und Kruber[2]) beim Thionaphthen festgestellt worden sind. Vielleicht wäre auch in unserem Falle die Reinigung mit Natriumamid günstiger gewesen, wie sie Scheibler bei den Ichthyolölen angewandt hat.

Vor einigen Jahren hat Tschitschibabin[3]) Thiophen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetylen bei Gegenwart von Katalysatoren, wie Aluminiumoxyd oder Eisenoxyd, dargestellt. Er gibt an, ohne dies durch experimentelle Belege zu beweisen, daß die Reaktion zur Darstellung von Thiophen bequemer sei, als diejenige von Steinkopf und Kirchhoff, da es sich beim Vergleich beider gezeigt habe, daß sein Thio-

[1]) H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 2596 (1916).

[2]) Weissgerber u. Kruber, Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1551 (1920).

[3]) Tschitschibabin, Journ. russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 703 (1915); Zentralbl. **1916**, I, 920.

Digitized by Google

phen viel reiner sei als das unsere, und daß Verkohlung des Acetylens bei seinen Versuchen im Gegensatz zu den unsrigen nicht einträte. Worauf sich diese Behauptung Tschitschibabins stützt, geht leider aus der Arbeit, die überhaupt am Fehlen jeder Analyse, jeder Ausbeute, überhaupt jeder präzisen experimentellen Angabe leidet, nicht hervor. Tatsache ist, daß bei unseren Versuchen trotz der relativ tiefen Temperatur von 280° bis 300° erhebliche Rußbildung eintritt. Tatsache ist ferner, daß bei den von R. Meyer[1]) ohne Katalysatoren, allerdings bei Temperaturen von 640—650°, aber in Wasserstoffverdünnung angestellten Versuchen ebenfalls die Bildung von Kohlenstoff statthat. Da erscheint es doch sehr merkwürdig, daß nach Tschitschibabin bei Anwendung von Katalysatoren, die offenbar eine Zersetzung des Acetylens noch begünstigen, und bei Temperaturen, die zwar ebenfalls nicht genau angegeben, aber „ein wenig höher als die bei Steinkopf und Kirchhoff" gewesen sind, Rußbildung nicht oder in erheblich geringerem Grade eintreten sollte! Leider ist von tiefer siedenden Kondensationsprodukten, die doch sicher auch bei dieser Reaktion entstehen werden, außer dem Acetaldehyd keines nachgewiesen. Die höher siedenden Kondensationsprodukte enthalten auch dort nach den Farbreaktionen mit Isatin und dem Verhalten gegenüber Sublimat höhere Thiophenhomologe, von denen zwar Äthylthiophen vermutet, aber keines in Substanz isoliert worden ist. Dabei sollen nur Homologe *mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen* entstehen. Das steht nun wieder völlig im Widerspruch zu den schon erwähnten Befunden von R. Meyer[2]), der unter den Kondensationsprodukten des Acetylens u. a. Toluol und Methylnaphthalin fand, und zu unseren Versuchen, bei denen die Bildung von Toluol mit großer Wahrscheinlichkeit, die

[1]) R. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1609 (1912).

[2]) R. Meyer, a. a. O.; R. Meyer u. Fricke, Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2765 (1914).

Digitized by Google

von 2- und 3-Thiotolen sowie die von Aceton mit aller Sicherheit nachgewiesen wurde. Höchstwahrscheinlich werden sich daher bei genauerer Prüfung auch unter den Produkten der katalytischen Kondensation von Acetylen mit Schwefelwasserstoff Kondensationsprodukte mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen auffinden lassen.

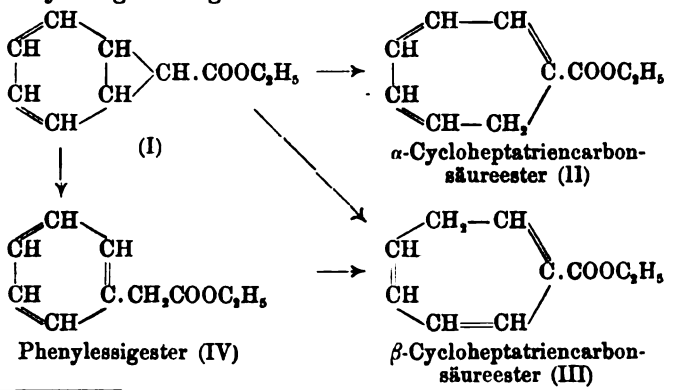
Tschitschibabin hat ferner auf die große Ähnlichkeit aufmerksam gemacht, die Acetaldehyd und Acetylen bei pyrogenen Reaktionen zeigen, und dabei die Frage erörtert, ohne sie im bejahenden oder verneinenden Sinne zu beantworten, ob vielleicht der Aldehyd auch bei den Acetylenkondensationen stets das primäre Reaktionsprodukt sei, oder ob umgekehrt sich bei den Aldehydreaktionen erst durch Wasserabspaltung Acetylen bilde, das dann die eigentlichen Kondensationsreaktionen eingeht. Bei der Leichtigkeit, mit der bekanntermeise auch mit Aceton Ringschluß zu Benzolderivaten zu erzielen ist, und bei der Reaktionsfähigkeit der Aldehyde überhaupt erscheint es durchaus nicht ausgeschlossen, daß Aldehyd ohne vorherigen Übergang in Acetylen Ringschluß zu Thiophen usw. erleiden kann. Deshalb braucht aber nicht notwendigerweise bei den Acetylenkondensationen der Aldehyd die Primärstufe zu sein; die Bildung des Butadiens-(1,3), Butans, Allylens usw. bei unseren Versuchen sprechen jedenfalls viel eher für die direkte Kondensation des Acetylens in dem oben von mir angegebenen Sinne. Im übrigen müßten Versuche mit völlig trockenen Reagenzien, bei denen eine Aldehydbildung ausgeschlossen wäre, Aufschluß über diese Frage bringen.

Digitized by Google

XIV. Über die Kondensation von Diazoessigester und Thiophen;

von *Wilhelm Steinkopf* und *Halvard Augestad-Jensen.*

E. Buchner hat mit seinen Schülern in Verfolgung einer älteren Arbeit von Curtius und Buchner[1]) in einer Reihe von Mitteilungen[2]) über die Kondensation von Diazoessigester mit Benzol, Toluol, m- und p-Xylol sowie mit Naphthalin gezeigt, daß dabei stets als primäre Produkte unter Stickstoffentwicklung Körper vom Typus des Norcaradiencarbonsäureesters (I) entstehen. Daneben tritt aber fast stets Aufspaltung des Dreirings unter Bildung von Siebenringderivaten ein, wobei, je nach der Lage der Doppelbindung, verschiedene isomere Formen möglich sind. Die bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol beobachteten entsprechen wahrscheinlich den Formeln II und III. Ferner lassen sich durch anderweitige Aufspaltung des Dreirings Derivate der Phenylessigsäure gewinnen:

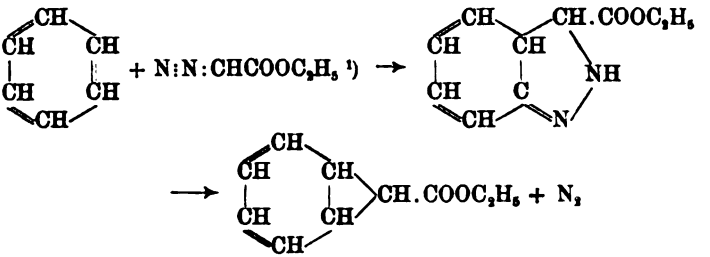


[1]) Curtius u. Buchner, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2377 (1885).

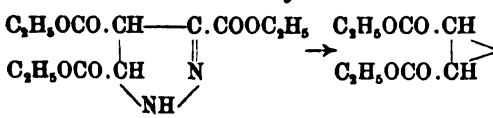
[2]) Braren u. Buchner, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 982 (1901); Buchner u. Hediger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3502 (1903); Buchner u. Feldmann, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3509 (1903); Buchner u. Scheda, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 931 (1904); Buchner u. Delbrück, diese Annalen **358**, 1 (1908); Buchner u. Schulze, diese Annalen **377**, 259 (1910).

Digitized by Google

Den Verlauf der Kondensation des Diazoessigesters mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen kann man sich in zweierlei Weise vorstellen. Entweder es tritt primär Anlagerung eines Moleküls Diazoessigester und nachherige Abspaltung von Stickstoff ein, wobei zunächst Pyrazolincarbonsäureester gebildet werden müßten, wie das bei der Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte aliphatische Carbonsäureester, z. B. Acrylsäureester, Fumar- oder Maleinsäureester, in der Tat der Fall ist. Der Übergang dieser in Derivate der Norcaradiencarbonsäure im Sinne der Gleichung



wäre nicht merkwürdig, da Pyrazolincarbonester durch Erhitzen tatsächlich Cyclopropanderivate zu liefern imstande sind. So entsteht z. B. aus Pyrazolintricarbonsäureester der Trimethylentricarbonsäureester:



Oder es tritt zuerst Abspaltung von Stickstoff aus dem Diazoessigester unter Bildung des ungesättigten Restes $>CHCOOC_2H_5$ ein, der sich dann an den Kohlenwasserstoff anlagert:

[1]) Zur Konstitution von aliphatischen Diazoverbindungen, insbesondere des Diazoessigesters vgl.: Staudinger, Gaule u. Siegwart, Helv. chim. Acta 4, 212 (1921) u. Staudinger, ebenda 239.

Digitized by Google

Aus der Tatsache, daß die Reaktion zwischen Diazoessigester und dem sonst leicht zu Additionsreaktionen neigenden Naphthalin eine ebenso hohe Temperatur wie diejenige mit Benzol, Toluol und Xylol erfordert, haben Buchner und Hediger[1]) den Schluß gezogen, daß hier wahrscheinlich die Reaktion nach dem zweiten Schema verläuft.

Nun verhält sich *Thiophen*, das im allgemeinen ein ebenso gesättigter Körper wie das Benzol ist, nach Versuchen von Steinkopf und Otto[2]) gegen Acetbrom- oder -chloramid wie ein ungesättigter Körper, und es schien daher nicht ausgeschlossen, daß Diazoessigester sich dem Thiophen gegenüber wie gegen aliphatische ungesättigte Ester verhalten und primär zu einem Pyrazolinderivat anlagern würde; war dieses auch selbst vielleicht nicht faßbar, so war doch ein glatterer und leichterer Reaktionsverlauf und damit eine bessere Ausbeute an dem zu erwartenden, dem Norcaradiencarbonsäureester analogen Produkt zu erhoffen. Es sei vorwegnehmend bemerkt, daß sich diese Hoffnung als trügerisch erwies: Thiophen reagiert erst bei der gleich hohen Temperatur und mit fast noch schlechteren Ausbeuten als Benzol mit Diazoessigester, so daß auch hier primär Stickstoffabspaltung und sekundär Anlagerung des ungesättigten Restes eintritt. Der Diazoessigester vermag daher nicht, wie das Acetchlor- oder -bromamid, lockernd auf die inaktive C—S-Doppelbindung des Thiophens[3]) einzuwirken; Thiophen verhält sich ihm gegenüber wie ein typisch aromatischer Körper.

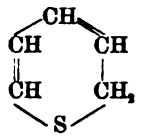
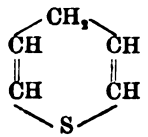
Bei der Reaktion zwischen Thiophen und Diazoessigester ist ein Körper der Form VII zu erwarten. Addition an die 3,4-Kohlenstoffatome ist bei Annahme der üblichen Thiophenformel nicht möglich. Ein solcher Körper, das Thiophenanaloge des Norcaradiencarbonsäureesters,

[1]) Steinkopf u. Hediger, a. a. O. S. 3504.
[2]) Steinkopf u. Otto, diese Annalen **424**, 61 (1921).
[3]) Buchner u. Otto, a. a. O. S. 67.

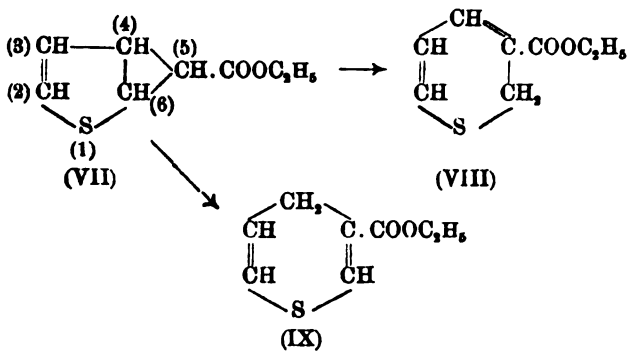
Digitized by Google

ist die Kombination des Thiophenfünfrings mit dem Trimethylendreiring; er kann auch als bicyclisches Derivat des Penthiophens aufgefaßt werden.

Penthiophene (oder Thiopyrane) sind theoretisch zwei möglich, die man in Analogie zu den Pyranen als


(V);

(VI)

α- (V) und *γ-Penthiophen* (VI) bezeichnen kann. Der Körper VII könnte dann als *Bicyclo-Δ^3-α-penthiophen-5-carbonsäureester* bezeichnet werden. Es war zu hoffen, daß er in Analogie zum Norcaradiencarbonsäureester unter Aufspaltung des Trimethylenringes in den Körper VIII oder IX übergehen würde, d. h. in einen *α-* oder *γ-Pen-*


(VII) (VIII) (IX)

thiophen-3-carbonsäureester, und bei der außerordentlich geringen Kenntnis, die wir von den Penthiophenderivaten besitzen [bisher sind von einfachen Abkömmlingen nur das 3-Methylpenthiophen[1]) und das Penthiophentetrahydrid (Pentamethylensulfid)[2]) bekannt], wäre das Studium seiner Eigenschaften von besonderem Werte gewesen.

Wie schon gesagt, verläuft die Reaktion zwischen Thiophen und Diazoessigester bei etwa ebenso hoher Temperatur (126—135°) wie beim Benzol und unter den

[1]) Krekeler, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 3266 (1886).

[2]) v. Braun u. Trümpler, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 547 (1910).

Digitized by Google

gleichen Bedingungen, nämlich nur bei einem großen Überschuß von Thiophen; die Ausbeute an Kondensationsprodukt ist dabei so schlecht, daß wir es bei der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials, von dem nur beschränkte Mengen zur Verfügung standen, nur dem glücklichen Zufall, daß das Hauptreaktionsprodukt ein gut krystallisierender Körper war, verdanken, daß wir aus dem Gemisch der Reaktions- und Zerfallsstoffe des Diazoessigesters überhaupt ein Derivat in reiner Form isolieren konnten. An eine Weiterverfolgung der Reaktion im oben angegebenen Sinne war unter solchen Umständen natürlich nicht zu denken.

Man erhält nach der Reinigung des Rohproduktes von durch Zersetzung des Diazoessigesters entstandenem Azinbernsteinsäureester durch Wasserdampf- und Vakuumdestillation verschiedene Fraktionen mit ziemlich nahe beieinander liegenden Siedepunkten, von denen die vom Sdp. 113,5—114,5° (13 mm) beim Abkühlen fast ganz, die in der Nähe liegenden nur zum kleinen Teil erstarren. Das so erhaltene Produkt schmilzt bei 36,5°. Es zeigt die Zusammensetzung des erwarteten *Bicyclo-Δ^3-α-penthiophen-5-carbonsäureesters* (Formel VII) bzw. des damit isomeren *Penthiophencarbonsäureesters* der Formel VIII oder IX. Daß nicht etwa durch Aufspaltung entstandener β-Thienylessigester vorliegt (α-Thienylessigester ist bekannt und besitzt einen ganz anderen Schmelzpunkt), zeigt die Tatsache, daß er schon bei Zimmertemperatur durch Permanganat oxydiert wird. Beim Norcaradiencarbonsäureester war die Konstitution leicht durch Bestimmung der Anzahl der Doppelbindungen mit Hilfe der Bromierung durchzuführen. Bei unserem Körper versagte diese Methode, da sich weder ein einheitlicher Bromkörper in Substanz fassen, noch eine eindeutige quantitative Bestimmung des addierten Broms nach Ilhiney[1]) ausführen ließ, zumal schon bei Zimmertempe-

[1]) Am. Soc. 21, 1087 (1899); Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung, III. Aufl., S. 960.

Digitized by Google

ratur gleichzeitige Bromsubstitution eintrat. Eine quantitative Bestimmung des addierten Wasserstoffs bei der Reduktion nach Willstätter oder Paal-Skita ist bei Thiophenderivaten wegen der Vergiftung der Katalysatoren ausgeschlossen. Die oxydative Abspaltung des Trimethylenringes wurde wohl versucht, scheiterte aber an den geringen, zur Verfügung stehenden Materialmengen. Die Konstitution des Esters läßt sich aber dadurch mit ziemlicher Sicherheit bestimmen, daß er mit Ammoniak relativ leicht sich in das zugehörige Amid überführen läßt. Nun sind aber nach E. Fischer und Dilthey[1]) Ester tertiärer Säuren der direkten Amidbildung nicht oder nur sehr schwer zugänglich, während solche sekundärer Säuren normal amidiert werden können. So gibt auch der Methylnorcaradiencarbonsäureester nach Buchner und Feldmann[2]) mit Ammoniak ein Amid, während beim Methylcycloheptatriencarbonsäureester ein solches nur auf dem Umweg über die Säure und deren Chlorid erhalten werden konnte. Demnach geben wir unserem Körper die Formel eines *Bicyclo-Δ^3-α-penthiophen-5-carbonsäureesters* (Formel VII) und dem daraus erhaltenen Amid die eines *Bicyclo-Δ^3-α-penthiophen-5-carbonsäureamids.* Auch die sonstigen Eigenschaften des Esters stimmen mit dieser Auffassung überein; so gibt er mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Färbung wie der Norcaradiencarbonsäureester, ohne daß dieselbe allerdings wie bei jenem in Blau übergeht. Das ist aber auch beim 3-Methylnorcaradiencarbonsäureester nicht der Fall, und der Benznorcaradiencarbonsäureester[3]) gibt gar mit Schwefelsäure überhaupt keine Färbung. Wie letzterer färbt sich der neue Ester beim längeren Aufbewahren allmählich gelb, indem er gleichzeitig etwas verschmiert.

Daß das Amid mit Schwefelsäure keine Farbreaktion

[1]) E. Fischer u. Dilthey, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 844 (1902).

[2]) E. Buchner u. Feldmann, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3510 (1903).

[3]) E. Buchner u. Hediger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3503 (1903).

Digitized by Google

gibt, spricht nicht gegen die angenommene Konstitution. Denn auch das aus dem Einwirkungsprodukt von Diazoessigsäuremethylester und m-Xylol erhältliche Amid, das sicher einer bicyclischen Carbonsäure angehört, zeigt keine solche.[1]) Übrigens erhält man das gleiche Amid in geringer Ausbeute auch aus den nicht erstarrten Fraktionen des Esters, ein Zeichen, daß diese noch von dem bicyclischen Ester gelöst enthalten. Möglicherweise ist darin auch der durch Ringspaltung entstandene Penthiophencarbonsäureester (Formel VIII oder IX) vorhanden; die Mengen reichten aber zu näherer Untersuchung nicht aus.

Beim Erwärmen mit 10 prozentiger Schwefelsäure auf 96—98° bleibt der Ester auch nach Stunden unverändert. Erhitzen mit 30 prozentiger Schwefelsäure verwandelt ihn in harzige, in Alkali unlösliche Produkte. Durch Verseifung mit Natronlauge läßt sich aber aus dem Ester und dem Amid die gleiche Säure der Zusammensetzung $C_6H_6O_2S$ gewinnen; ob hier die Bicyclopenthiophencarbonsäure vorliegt, oder ob durch Ringaufspaltung Penthiophencarbonsäure entstanden ist, ließ sich bei der geringen Menge zur Verfügung stehender Substanz nicht entscheiden. Sie zeigt zwar mit Schwefelsäure die gleiche Farbreaktion wie der Ester; das spricht aber nicht unbedingt dafür, daß sie ihm auch strukturell gleicht, da z. B. auch die 3-Methylcycloheptatriencarbonsäure[2]) sich in Schwefelsäure mit hellgelber Farbe löst. Während die Säure an sich beständig ist, wird sie beim Kochen in wäßriger Lösung sehr rasch zersetzt.

Versuche.

Bicyclo-Δ^2-α-penthiophen-5-carbonsäureester (Formel VII).

Je 9 g Diazoessigsäureäthylester und 20 g über Natrium destilliertes Thiophen wurden in Einschmelzröhren 16 Stunden im Bombenofen auf 126—128° erhitzt. Die

[1]) E. Buchner u. Delbrück, diese Annalen 358, 16 (1908).
[2]) E. Buchner u. Feldmann, a. a. O. S. 3516.

Digitized by Google

Temperatur ist möglichst genau einzuhalten, da bei tieferer Temperatur nur sehr langsam Reaktion eintritt und bei höherer Temperatur die Ausbeute durch die Bildung von Zersetzungsprodukten leidet. Überschüssiges Thiophen, das durch unveränderten Diazoester stets gelb gefärbt ist, wurde dann abdestilliert, die rote, etwas zähe, stechend riechende Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Reaktionsprodukt nur sehr langsam überging, das Destillat mit Äther mehrmals ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die folgende Tabelle zeigt den Verlauf der Destillation eines aus 328 g Thiophen erhaltenen Reaktionsproduktes:

Fraktion	Siedep.	Druck	Menge	Charakter
1	bis 100°	13 mm	29,90 g	schwachgelb
2	100—110°	„ „	2,30 g	gelb
3	110—113°	„ „	2,40 g	„
4	113—119°	„ „	8,48 g	hellgelb
5	119—145°	„ „	2,90 g	gelb
Rückstand			2,35 g	rot
		zusammen:	48,33 g	

Fraktion 4 ging bei nochmaliger Rektifikation zum größten Teil konstant bei 113,5—114,5° (13 mm) als schwach gelbliches, nach Senföl riechendes Öl über. Ausbeute 6,2 g. Da von den angewandten 328 g Thiophen 288 g wiedergewonnen waren, waren 40 g verbraucht. Demnach entspricht die Ausbeute 7,6 Proz. der Theorie. In einer Kältemischung wurde das Produkt fast völlig fest. Auch aus den Fraktionen 2 und 3 konnte durch Ausfrieren festes Produkt in geringer Menge erhalten werden. Schmelzpunkt nach dem Abpressen auf Ton und dem Umkrystallisieren durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser = 36,5°. Schöne, schneeweiße Prismen, die sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe und Geruch nach schwefliger Säure lösen.

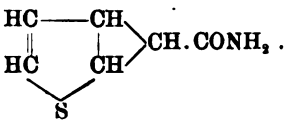
Digitized by Google

0,1437 g gaben 0,2979 CO_2 und 0,0714 H_2O.
0,0959 g „ 0,1975 CO_2 „ 0,0478 H_2O.
0,1199 g „ 0,1664 $BaSO_4$.
0,1629 g „ 0,2278 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2S$	Gef. I	Gef. II
C	56,48	56,54	56,16
H	5,89	5,52	5,54
S	18,82	19,02	19,17

Der Ester ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln sowie in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Permanganat oxydiert ihn schon in der Kälte sofort.

Bicyclo-Δ^2-α-penthiophen-5-carbonsäureamid,



Werden 0,5 g des Esters mit der 4—5 fachen Menge bei 0° gesättigten wäßrigen Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so bleibt der Ester auch nach Tagen unverändert. Wird aber das Ganze kurz erwärmt, bis der Ester eben geschmolzen ist, so scheiden sich nach kurzer Zeit schöne, lange Nadeln des Amids aus, die nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus ammoniakhaltigem Wasser bei 165° schmelzen.

Dasselbe Amid wird erhalten, wenn die nach dem Ausfrieren des festen Esters verbliebenen Teile der Fraktionen 2 und 3 des Rohesters mit der 4 fachen Menge bei 0° gesättigten Ammoniaks zwei Tage stehen gelassen werden. Dabei scheidet sich das Amid fast farblos aus, während sich die darüberstehende Flüssigkeit dunkelbraun färbt.

0,1494 g gaben 0,2788 CO_2 und 0,0682 H_2O.
3,729 mg „ 0,3273 ccm Stickgas bei 24,5° u. 744 mm Druck.

	Ber. für C_6H_7ONS	Gef.
C	51,06	50,89
H	4,97	5,07
N	9,94	9,62

Digitized by Google

Das Amid ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Mit konz. Schwefelsäure gibt es nur eine schwache Gelbfärbung, die erst allmählich dunkler wird.

Die Säure $C_6H_6O_2S$.

1. *Aus dem Ester:* 1,157 g des Esters wurden mit 10 ccm 2/n-Natronlauge 3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich bald gelb und wurde allmählich dunkler. Der Ester ging dabei völlig in Lösung. Nach dem Erkalten wurde mit Schwefelsäure angesäuert; dabei schied sich ein weißer, krystalliner Niederschlag aus, der abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 0,75 g = 77 Proz. der Theorie. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes von 107° ändert sich beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser nicht. Das Umkrystallisieren muß rasch geschehen; bei längerem Kochen tritt Zersetzung ein. Die Säure enthält 0,78 Proz. anorganischer Bestandteile; weitere Reinigung war wegen zu geringer Menge nicht möglich. Die Analyse ist auf aschenfreie Substanz umgerechnet.

3,225 mg gaben 5,91 CO_2 und 1,29 H_2O.

	Ber. für $C_6H_6O_2S$	Gef.
C	50,70	49,97
H	4,23	4,44

2. *Aus dem Amid:* 0,2 g Amid wurden mit 2,5 ccm 2/n-Natronlauge so lange auf 95—98° erhitzt, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar war. Die beim Ansäuern ausfallende Säure zeigte auch im Gemisch mit der aus dem Ester erhaltenen den Schmelzp. 107°. Auch sie enthielt 0,37 Proz. Asche.

4,022 mg gaben 7,42 CO_2 und 1,57 H_2O.

	Ber. für $C_6H_6O_2S$	Gef.
C	50,70	50,31
H	4,23	4,34

Beide Säuren geben mit konz. Schwefelsäure Rotfärbung.

Digitized by Google

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen;

von *H. Rupe.*

XIV. Ketoderivate des 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentans und der 1,2,2-Trimethylcyclopentan-3-carbonsäure;

von *A. Jäggi.*

(Eingegangen am 26. Oktober 1921.)

I. Ketone des 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentans.

1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-1-phenylketon.

Zu einer Lösung von 60 g *Campholsäurechlorid*[1]) in 75 ccm Äther, die sich in einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührwerk versehenen Dreihalskolben befand, wurde unter kräftigem Turbinieren eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid getropft, welche aus 60 g Brombenzol und 10 g Magnesium in 100 cm^3 Äther dargestellt worden war. Das Reaktionsgemisch wurde bald trübe und färbte sich graugrün; gegen das Ende der Reaktion schied sich ein ebenso gefärbter schmieriger oder knolliger Niederschlag aus in verhältnismäßig geringer Menge, während die überstehende Lösung gelbweiß war. Nach dem Stehen über Nacht wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Erkalten wurde unter Rühren mit Eiswasser zersetzt und hierauf noch etwas verdünnte H_2SO_4 zugegeben. Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus der Waschflüssigkeit durch Ansäuern etwas Campholsäure zurückgewonnen. Die ätherische Lösung trennte

[1]) Helv. chim. acta 2, 366 (1919).

Digitized by Google

sich meist nur schlecht von dem alkalischen Waschwasser und wurde deshalb und zur Vermeidung des Schäumens bei der nachherigen Destillation nochmals mit verdünnter H_2SO_4 geschüttelt und hierauf mit geglühtem $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückbleibende Öl der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 14 mm ging von 80—160° ein dünnflüssiges, bromhaltiges, nach Diphenyl riechendes Öl über. Hierauf folgte von 160—170° das Phenylketon als gelbes Öl, das nach nochmaligem Fraktionieren bei 165—167° überging. Außerdem wurde noch ein kleiner Nachlauf erhalten, ein dickliches Öl vom Siedep.$_{14}$ = 170—195°. Ausbeute an Phenylketon 55 Proz.

Bei Versuchen, bei welchen nach beendeter Hauptreaktion nicht auf dem Wasserbad erhitzt wurde, betrug die Ausbeute nur etwa 47 Proz. Dann war aber der Vorlauf geringer und es konnte mehr unveränderte Camphol-säure zurückgewonnen werden. Längeres Erhitzen verbesserte die Ausbeute nicht.

Das Phenylketon konnte nur durch wiederholtes Fraktionieren gereinigt werden, da Derivate, welche zu seiner Reinigung hätten verwendet werden können, nicht zu erhalten waren. Das reine Tetramethylcyclopentanphenylketon bildet ein farbloses, fast geruchloses, stark lichtbrechendes Öl vom Siedep.$_{14}$ = 165°.

0,1926 g gaben 0,5891 CO_2 und 0,1660 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{22}O$	Gef.
C	83,42	83,44
H	9,63	9,64

Polarisation.

		C	D	Hg[1]	F
		a) in Substanz			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	+ 2,81	− 0,61	− 6,24	− 25,40
d_4^{20} = 1,0050	$[\alpha]_\lambda^{20}$	+ 5,72	− 1,21	−12,42	− 50,54
	$[M]_\lambda$	+13,17	− 2,79	−28,66	−126,39

[1]) $\lambda = 546{,}3$.

Digitized by Google

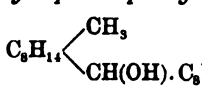
		C	D	Hg[1])	F
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	α_λ	− 0,24	− 1,02	− 2,13	− 5,91
p = 10 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	− 2,70	−11,47	−23,96	− 66,49
d_4^{20} = 0,8889	$[M]_\lambda$	− 6,21	−26,42	−55,17	−153,09
		c) in Alkohol			
Rohr = 1 dm	α_λ	+ 1,75	+ 1,745	+ 1,41	− 0,80
p = 10 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	+21,74	+21,68	+17,51	− 3,78
d_4^{20} = 0,8051	$[M]_\lambda$	+50,05	+49,91	+40,33	− 8,58

Refraktion.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
n_α = 1,52440	Ber.	69,88	70,30	71,26	72,09	1,37	2,21
n_D = 1,52744	Gef.	70,15	70,49	71,66	72,66	1,59	2,51
n_β = 1,53799	ME	0,27	0,19	0,40	0,57	0,18	0,30
n_γ = 1,54706	ΣE	0,12	0,08	0,18	0,25	9,5 %	13,5 %

Weder mit Semicarbazid, noch mit Phenylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin oder Hydroxylamin konnte dieses Keton in Reaktion gebracht werden.[2])

Reduktion des Phenylketons zum Carbinol: 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentanphenylcarbinol-1.



20 g Keton wurden in 700 cm³ Alkohol (95prozentig) mit 150 g Natriumamalgam[3]) (3—4 prozentig) auf dem Wasserbad während 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit entwickelte sich nur noch wenig Wasserstoff. Der Alkohol wurde bis auf einen kleinen Rest ab-

[1]) λ = 546,3.

[2]) Derartiges scheint in der Reihe dieser Ketone häufig vorzukommen, vgl. z. Helv. chim. acta 2, 375 (1919).

[3]) Aluminiumamalgam reduzierte nicht.

Digitized by Google

destilliert und nach dem Versetzen mit viel Wasser ausgeäthert. Die Destillation ergab einen kleinen Vorlauf Siedep.$_{11}$ = 165—171°, worauf das Carbinol als farbloses, stark lichtbrechendes dickes Öl vom Siedep.$_{11}$ = 171° überging. Ausbeute 15 g = 75 Proz. Beim Reiben mit dem Glasstab unter Kühlung im Kältegemisch erstarrte es sofort zu einer harten weißen Masse. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Abkühlen mit Kältegemisch wurde es in schönen glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 51—52° erhalten.

Oder: 10 g Phenylketon, in 100 cm^3 absolutem Äthylalkohol gelöst, wurden in einem Dreihalskolben mit Rührwerk und Rückflußkühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nun wurden unter kräftigem Turbinieren 10 g Natrium in kleinen Stücken zugegeben, so daß die Lösung unter starkem Schäumen in stetigem Sieden blieb. Nachdem alles Natrium verschwunden war, versetzte man die dickliche Masse mit Wasser. Es schied sich am Boden des Kolbens ein schweres Öl ab, das sich beim Zusatz von mehr Wasser in weiße Flocken verwandelte. Die Destillation des über Magnesiumsulfat getrockneten Ätherextraktes ergab einen Vorlauf vom Siedep.$_{14}$ = 170—175°, eine Mischung von Keton und Carbinol, und hierauf das wasserhelle Carbinol vom Siedep.$_{14}$ = 175—178°. Das zum Erstarren gebrachte Produkt wurde durch Abpressen auf Ton von etwas beigemengtem Keton befreit. Ausbeute 6,5 g. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte es den Schmelzp. 52°.

0,1209 g gaben 0,3667 CO_2 und 0,1126 H_2O.

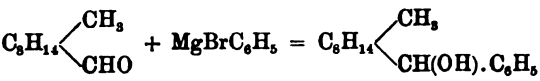
	Ber. für $C_{16}H_{14}O$	Gef.
C	82,69	82,74
H	10,41	10,42

Genau dieselben Eigenschaften besitzt das Carbinol, welches schon von Rupe und Läuger[1]) aus dem *Aldehyd*

[1]) Rupe u. Läuger, Helv. chim. acta 3, 296 (1920).

Digitized by Google

des Tetramethylcyclopentans mit Phenylmagnesiumbromid erhalten worden war. Siedep.$_{11}$ = 172—174°, Schmelzp. 55°,



so daß die Konstitutionsformel des oben beschriebenen Phenylketons damit sichergestellt ist.

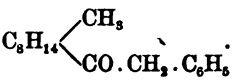
Zufällig wurde einmal, als das Keton mit Natrium und Alkohol reduziert wurde, ein ganz anderes Produkt erhalten, nämlich ein farbloses, dünnflüssiges Öl vom Siedep. 136—137° unter 12 mm Druck von angenehmem aromatischen Geruch.

0,1036 g gaben 0,3404 CO_2 und 0,0956 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{22}$	Gef.
C	89,65	89,64
H	10,35	10,33

Aus diesen Analysenzahlen geht hervor, daß ein Kohlenwasserstoff entstanden war, der offenbar aus dem zunächst entstandenen Carbinol unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O sich bildete. Wir möchten uns die weitere Untersuchung dieses Körpers vorbehalten.

1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-1-benzylketon,



Zu 13,3 g Magnesium unter 100 cm³ absolutem Äther wurden unter Rühren und guter Wasserkühlung 70 g Benzylchlorid langsam zugetropft. Diese Lösung von Benzylmagnesiumchlorid wurde unter den beim Phenylketon bereits beschriebenen Bedingungen zu einer Lösung von 100 g Campholsäurechlorid in 100 cm³ Äther getropft. Es schied sich ein reichlicher gelber Niederschlag aus. Nach dem Stehen über Nacht wurde $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und wie beim Phenylketon weiter gearbeitet.

Digitized by Google

Vakuum	Siedepunkt	Gewicht	Eigenschaften
13	140—170°	20 g	Dünnflüssiges Öl, Geruch nach Dibenzyl.
13	170—190	58	Hauptfraktion, gelbliches dünnflüssiges Öl.
13	190—205	5	Dickes, gelbes Öl.
13	205—260	28	Sehr dickes, gelbes Öl, das beim Erkalten sehr zäh und halbfest wird.

Das Destillat 170—190° liefert nach mehrmaligem Fraktionieren das Benzylketon als farbloses, fast geruchloses, stark lichtbrechendes Öl vom Siedep.$_{12}$ = 175—178°. Ausbeute 45 g. Zur Analyse und optischen Untersuchung wurde das Keton noch mehrere Male fraktioniert, bis es konstant bei 175° unter 12 mm Druck überging.

0,0872 g Substanz gaben 0,2673 CO_2 und 0,0756 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{24}O$	Gef.
C	83,55	83,63
H	9,90	9,70

Auch von diesem Keton konnten keine Abkömmlinge mit Semicarbazid usw. erhalten werden.

Polarisation.

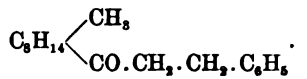
		C	D	Hg	F
		a) in Substanz			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	13,23	16,08	18,20	21,28
d_4^{20} = 0,9999	$[\alpha]_\lambda^{20}$	26,46	32,16	36,40	42,56
	$[M]_\lambda$	64,62	78,56	88,91	103,96
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	α_λ	1,91	2,30	2,49	2,96
p = 10 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	21,51	25,91	28,05	33,34
d_4^{20} = 0,8878	$[M]_\lambda$	52,55	63,28	68,51	81,44

Digitized by Google

Refraktion.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
n_α = 1,51649	Ber.	74,48	74,91	75,92	76,80	1,44	2,32
n_D = 1,51923	Gef.	73,85	74,18	75,37	76,31	1,53	2,46
n_β = 1,52915	M E	−0,63	−0,73	−0,55	−0,49	0,09	0,16
n_γ = 1,53706	Σ E	−0,26	−0,30	−0,22	−0,20	6,2 %	6,9 %

1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-1-phenäthylketon,



Eine unter guter Kühlung hergestellte Lösung aus 73 g Phenyläthylbromid (Siedep.$_{12}$ = 93—93,5°), 9,5 g Magnesium und 100 cm³ Äther wurde unter den früher beschriebenen Bedingungen zu einer Lösung von 70 g Campholsäurechlorid in 70 cm³ Äther getropft, es bildete sich kein Niederschlag, die Lösung färbte sich grünlich. Nach dem Stehen über Nacht wurde ½ Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, worauf die nun gelbliche Lösung einen weißen Niederschlag ausschied. Hierauf wurde wie üblich zersetzt und isoliert. Die Destillation ergab als Vorlauf ziemlich viel Äthylbenzol, worauf beim Siedep.$_{13}$ = 110—170° ein gelbliches, angenehm riechendes, campholsäurehaltiges Öl überging. Das folgende Destillat, Siedep.$_{13}$ = 170—190° wurde weiter fraktioniert und ergab 25 g[1]) eines farblosen Öls von angenehmem Waldgeruch und dem Siedep.$_{13}$ = 175—185°. Nach sorgfältiger weiterer Reinigung durch fraktionierte Destillation zeigte das Phenäthylketon schließlich den Siedep.$_{13}$ = 182°.

0,3510 g gaben 1,0752 CO_2 und 0,3168 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{26}O$	Gef.
C	83,66	83,57
H	10,15	10,10

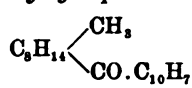
[1]) Die Ausbeute läßt sich jedenfalls noch verbessern, aus Mangel an Phenäthylbromid konnte die Synthese nur einmal ausgeführt werden.

Digitized by Google

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz			
Rohr = 0,2 dm	α_λ	3,67	4,59	5,36	6,86
d_4^{20} = 0,9681	$[\alpha]_\lambda^{20}$	18,96	23,71	27,68	35,43
	$[M]_\lambda$	48,96	61,24	71,51	89,44
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	α_λ	1,27	1,61	1,85	2,43
p = 10 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	14,32	18,15	20,86	27,40
d_4^{20} = 0,8870	$[M]_\lambda$	36,98	46,88	53,87	70,76

1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-1,α-naphthylketon,



Aus 50 g α-Bromnaphthalin, 6,0 g Magnesium und 250 cm³ Äther wurde eine Lösung von α-Naphthylmagnesiumbromid hergestellt, sie muß sofort verarbeitet werden, da sich sonst die schwer lösliche Magnesiumverbindung ausscheidet, welche kaum mehr in Lösung zu bringen ist. Sie wurde zu einer Lösung von 50 g Campholsäurechlorid in 50 cm³ Äther ziemlich rasch eingetropft. Es schied sich ein reichlicher weißer Niederschlag aus, der beim Stehen über Nacht absaß. Hierauf wurde noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und wie beim Phenylketon beschrieben weiter behandelt.

Bei der Destillation unter vermindertem Druck von 14 mm wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. 90—110°, bestand zum größten Teil aus Naphthalin. 2. 110—228°, Öl, gelblich, halogenhaltig. 3. 229°, Hauptfraktion, zähes, dickes Öl. 4. 230—300°, sehr zähes, dickes Öl. Die Hauptfraktion vom sehr konstanten $Siedep._{14}$ = 229° erstarrte beim Reiben mit dem Glasstab unter merklicher Wärmeentwicklung zu einer sehr harten weißen Masse. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Naphthyl-

Digitized by Google

keton in prächtigen glänzenden Blättchen oder sehr gut ausgebildeten Tafeln von rhombischem Habitus erhalten, vom Schmelzp. 78°. Auch vom Naphthylketon konnte kein Kondensationsprodukt erhalten werden.

0,0625 g gaben 0,1962 CO_2 und 0,0482 H_2O.

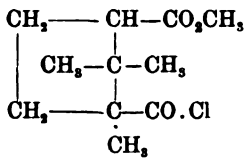
	Ber. für $C_{20}H_{24}O$	Gef.
C	85,66	85,64
H	8,63	8,63

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Benzol			
Rohr = 1 dm	α_λ	− 8,75	− 5,41	− 7,17	− 11,83
p = 10 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	− 41,95	− 60,52	− 80,21	−132,25
d_4^{20} = 0,8939	$[M]_\lambda$	−117,58	−169,63	−224,81	−370,66
		b) in Alkohol			
Rohr = 1 dm	α_λ	− 0,49	− 0,80	− 1,18	− 2,33
p = 5 %[1])	$[\alpha]_\lambda^{20}$	−12,23	−19,97	−29,45	− 58,16
d_4^{20} = 0,8012	$[M]_\lambda$	−34,28	−55,97	−82,55	−163,01

II. Abkömmlinge der 1,2,2-Trimethylcyclopentan-3-carbonsäure.

Das Ausgangsmaterial zu den nachstehend mitgeteilten Versuchen bildete *Camphersäure-α-methylester-β-chlorid,*



Es wurde dargestellt aus dem (sauren) *Camphersäure-α-methylester*, den wir nach der sehr empfehlenswerten Methode von Brühl[2]) (farbloser, dicker Sirup) gewannen. 300 g

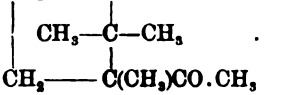
[1]) Das Keton war in Alkohol ziemlich schwer löslich, so daß keine 10 prozentige Lösung benützt werden konnte.

[2]) Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 284 (1903).

Digitized by Google

des sauren Esters wurden mit der berechneten Menge Phosphortrichlorid (107 g) auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis die Entwicklung von Salzsäure aufhörte. Dann wurde vom Phosphortrioxyd abgegossen und das Chlorid mehrere Stunden evakuiert zur Entfernung der letzten Reste von Trichlorid und Salzsäure. Schwere, farblose an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit.

1, 2, 2-Trimethylcyclopentan-1-acetyl-3-carbonsäuremethylester,



Die ersten Versuche zur Darstellung dieses Körpers wurden so ausgeführt, daß zu einer mit Eis–Kochsalz gut gekühlten Lösung des Esterchlorids unter kräftigem Rühren Magnesiummethyljodid zugetropft wurde. Die Reaktion, die bei ungenügender Kühlung sehr heftig unter Zischen verlief, lieferte kein einheitliches Produkt, so konnte z. B. das Auftreten von viel *Chlormethyl* leicht nachgewiesen werden. Besser verlief die Synthese, als umgekehrt unter möglichst guter Kühlung und unter Rühren zur Lösung von Magnesiummethyljodid eine Benzollösung des Esterchlorids hinzugetropft wurde, geschah das letztere langsam genug, so konnte die Bildung von Chlormethyl ganz vermieden werden. Das Reaktionsprodukt bildete schließlich einen zähen, graugrünen Brei. Nach der Aufarbeitung konnten, bei Verwendung von 47 g Esterchlorid, 26,8 g Jodmethyl und 4,7 g Magnesium, 30—37 g eines Öles erhalten werden, das unter 12 mm Druck von 129—140° überging und aus dem gesuchten Keton bestand, das aber noch etwas Camphersäureanhydrid enthielt. Ein viel besseres Ergebnis erzielten wir aber mit *Zinkmethyl*, ein Reagens, das wir jetzt nach einer kürzlich gegebenen Vorschrift[1]) bequem in beliebigen Mengen darstellen

[1]) Helv. chim. acta 2, 367 (1919).

Digitized by Google

können. Zu einer Lösung von 21,5 g Zinkmethyl (dargestellt aus 60 g Zinkkupferpaar und 70 g Jodmethyl) in trockenem Benzol wurde unter stetigem Schütteln und Kühlung mit Eis–Kochsalz eine Lösung von 100 g Esterchlorid in 100 ccm Benzol zugetropft. Dann wurde unter starker Kühlung Eiswasser und verdünnte Salzsäure zugesetzt, die Äther–Benzollösung abgehoben, über Magnesiumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Bei der Destillation unter vermindertem Drucke ging der Ketonsäureester unter 13 mm von 130 bis 136° als farbloses Öl über, in einer Ausbeute von 60 Proz. der Theorie. Um ihn vollkommen rein zu haben, besonders auch für die optische Untersuchung, wurde er in das *Semicarbazon* verwandelt, dieses durch Umkrystallisieren gereinigt, dann zersetzte man es durch heiße, konzentrierte Oxalsäurelösung, während gleichzeitig der Ester mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Dies Verfahren ist leider etwas verlustreich. Das ganz reine Produkt bildet ein wasserhelles, farbloses, ziemlich dünnflüssiges Öl von schwachem Geruche nach Cedernholz. $Sdp._{13} = 130—131°$.

0,2189 g gaben 0,5440 CO_2 und 0,1854 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_3$	Gef.
C	67,88	67,80
H	9,50	9,48

Polarisation.

		C	D	Hg	Fe[1])	F
		a) in Substanz				
Rohr = 0,5 dm	α_λ	− 5,49	− 7,31	− 7,72	− 9,07	− 13,03
d_4^{20} = 1,0430	$[\alpha]_\lambda^{20}$	− 10,53	− 14,02	− 14,08	− 17,39	− 24,99
	$[M]_\lambda$	− 18,27	− 29,75	− 31,42	− 36,91	− 53,02
		b) in Benzol				
Rohr = 1 dm	α_λ	− 1,29	− 1,71	− 1,80	− 2,09	− 2,98
p = 10 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	− 14,46	− 19,17	− 20,18	− 23,43	− 33,41
d_4^{20} = 0,8919	$[M]_\lambda$	− 30,69	− 40,69	− 42,88	− 49,73	− 70,09

[1]) Die grünblaue Eisenlinie: $\lambda = 516{,}9\ \mu\mu$.

Digitized by Google

· Bestimmung der Refraktion.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$n_\alpha = 1{,}46729$	Ber.	56,82	57,08	57,70	58,23	0,88	1,41
$n_D = 1{,}46857$	Gef.	56,49	56,62	57,34	57,84	0,85	1,35
$n_\beta = 1{,}47554$	M E	−0,33	−0,46	−0,36	−0,39	−0,03	−0,06
$n_\gamma = 1{,}48039$	Σ E	−0,15	−0,22	−0,17	−0,18	−3,4 %	−4,2 %

Semicarbazon.

Das Semicarbazon, in üblicher Weise dargestellt, entsteht in quantitativer Ausbeute. Aus verdünntem Alkohol umkrystalliert, bildet es weiße Blättchen vom Schmelzp. 194°.

0,1608 g gaben 22,2 ccm Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{23}O_3N_3$	Gef.
N	15,61	15,95

Versuche, den Ketosäureester mit Aldehyden zu kondensieren.

Versuche, das Keton in Gegenwart von Alkalien unter den verschiedensten Bedingungen mit aromatischen Aldehyden zu kondensieren, verliefen ergebnislos, es konnten nur harzige Produkte erhalten werden, welche nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnten, während beim Arbeiten mit Piperidin als Kondensationsmittel überhaupt keine Wirkung beobachtet werden konnte. Dagegen erhielten wir bei den Versuchen, Benzaldehyd mit dem Ketoester vermittelst gasförmiger Salzsäure zu kondensieren, in kleiner Menge eine weiße, krystallisierende Substanz, doch zeigte sich bald, daß sie ohne die Mitwirkung des Aldehydes entstanden war. Der Versuch wurde deshalb in der Weise wiederholt, daß in einem mit Glasstopfen versehenen Fläschchen 10 g des Ketoesters unter guter Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt wurden, wobei die Mischung sich rot färbte. Die Flasche wurde gut verschlossen 3 Wochen im Eisschrank stehen gelassen, und hierauf der Inhalt mit Wasser versetzt. Der ätherische Auszug

Digitized by Google

wurde mit Sodalösung gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Die Destillation ergab neben etwas unverändertem Keton 8 g eines wasserhellen, leicht beweglichen Öls vom Siedep.$_{13}$ = 139—141°. Es erstarrte in der Vorlage sehr rasch, meist in langen Nadeln, manchmal zu einer zellig unterteilten Masse, welche prächtige, zarte Opalescenzfarben zeigte. Das feste Produkt wurde in kaltem Alkohol gelöst nnd die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, worauf plötzlich lange, feine, seideglänzende Nädelchen anschossen, welche die ganze Flüssigkeit erfüllten. Schmelzp. 85°.

Der Körper ist in den üblichen organischen Solvenzien in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Er ist mit Wasserdampf flüchtig und zeigt dabei einen campherartigen Geruch. In wäßriger Alkalilauge ist er auch beim Kochen unlöslich. Er entfärbt in Essigsäure Kaliumpermanganatlösung nicht, wohl aber chloroformische Bromlösung. Ein Versuch zur Darstellung eines Semicarbazons gab nach 8 tägigem Stehen den unveränderten Körper zurück.

0,1269 g gaben 0,3416 CO_2 und 0,1146 H_2O.
0,1238 g „ 0,3330 CO_2 „ 0,1122 H_2O.
0,1268 g „ 0,3404 CO_2 „ 0,1158 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_2$	Gef.		
C	73,42	73,44	73,38	73,24
H	10,28	10,11	10,16	10,22

Wie man sieht, läßt sich aus diesen Zahlen eine Formel: $C_{12}H_{20}O_2$ berechnen, demnach wäre bei dieser Reaktion dem Ketosäureester bloß ein Atom Sauerstoff entzogen worden. Leider waren die Ausbeuten an dieser merkwürdigen Substanz so klein, daß eine weitere Untersuchung vorderhand unterbleiben mußte.

Wir stellten dann noch eine Reihe von Versuchen an, um unter Verwendung von Natriumamid, Natrium oder Natriumäthylat zu einer neuen cyclischen Verbindung von der Formel:

$$C_8H_{14}\begin{matrix}<CO\\CO>\end{matrix}CH_2$$

Digitized by Google

zu gelangen. Natriumamid eignete sich nicht dafür, da hierbei stark stickstoffhaltige Körper entstanden; mit Natriumäthylat oder besser mit Natrium erhielt man eine neue Substanz.

20 g Ketonsäureester wurden mit 2,1 g Natrium im Ölbad am Rückflußkühler (Chlorcalciumrohr) auf 180° erhitzt. Nach dem Zufügen von vier Tropfen absolutem Alkohol trat Reaktion ein. Nach 8 stündigem Erhitzen auf 180—190° war der Kolbeninhalt in eine krümlige feste Masse verwandelt und im Kühler kondensierte sich nichts mehr. Das Produkt wurde in Wasser gelöst und der unveränderte Ketonsäureester durch Ausäthern entfernt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung mit verdünnter H_2SO_4 schied sich ein bräunliches Öl aus, welches mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ und Abdestillieren des Äthers erstarrte das rückständige Öl zu büschelig angeordneten Kryställchen, sie wurden auf Ton von anhaftender Mutterlauge befreit. Ausbeute 8 g. Durch Umkrystallisieren aus Benzol oder verdünntem Alkohol wurden weiße Nädelchen vom Schmelzp. 221—222° erhalten.

Die Substanz ist in kalter Soda- oder Bicarbonatlösung löslich, in Wasser unlöslich. In Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform leicht, in Benzol ziemlich leicht löslich, schwer in Äther und sehr schwer in Ligroin. Die Lösung in Soda entfärbt Permanganat ziemlich rasch; chloroformische Bromlösung wird momentan entfärbt. $FeCl_3$ gibt in verdünnt alkoholischer Lösung keine Färbung.

Der gleiche Körper entsteht auch bei der Verseifung des Ketonesters mit alkoholischem Kali neben der Ketonsäure in wechselnden Mengen.

0,1441 g gaben 0,4864 CO_2 und 0,1149 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{32}O_4$	Gef.
C	73,29	73,16
H	8,95	8,92

Der neue Körper ist eine ziemlich starke zweibasische Säure, wie das auch aus der Analyse ihres

Digitized by Google

Silbersalzes hervorgeht. 2 g der Säure wurden mit reiner Natronlauge genau neutralisiert und dann mit Silbernitratlösung versetzt. Weißer Niederschlag, in feuchtem Zustande lichtempfindlich.

0,1467 g gaben 0,2470 CO_2 und 0,0675 H_2O und 0,0551 Ag.

	Ber. für $C_{22}H_{30}O_4Ag_2$	Gef.
C	46,00	45,93
H	5,27	5,15
Ag	37,58	37,56

Versuche, den Ketosäureester mit Essigester zu kondensieren unter Mithilfe von Natrium, Natriumalkoholat, Natriumamid blieben erfolglos, wenigstens konnte kein β-Ketonsäureester erhalten werden.

1,2,2-Trimethyl-cyclopentan-1-methylketon-3-carbonsäure.

$$C_5H_{14}<\begin{matrix}COOH\\CO.CH_3\end{matrix}.$$

Der eben beschriebene Ketosäureester ließ sich mittels Alkalilaugen, verdünnten Mineralsäuren usw. nur sehr ungenügend verseifen, methylalkoholisches Kali wirkte energischer, doch entstand in diesem Falle immer eine gewisse Menge der oben erwähnten Säure vom Schmelzp. 121—122°. Schließlich gelang die Verseifung nach folgendem Verfahren:

40 g des Esters wurden mit 80 ccm konz. H_2SO_4, 80 ccm Eisessig und 80 ccm H_2O 12 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und unveränderter Ester durch Ausäthern entfernt. Nach dem Fällen der Säure mit verdünnter H_2SO_4 wurde wieder ausgeäthert, die Lösung mit $MgSO_4$ getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand im Vakuum destilliert. Dickes, farbloses Öl vom Siedep.$_{10}$ = 177—178°.

Zur Reinigung wurde dieses Produkt in das *Semicarbazon* (siehe unten) übergeführt, dieses durch Umkrystallisieren gereinigt und hierauf verseift durch 4 stündiges Kochen mit 25 prozentiger Schwefelsäure.

Digitized by Google

Die reine Säure zeigte den Siedep.$_9$ = 177°. Das dicke, farblose Öl erstarrte nach langem Reiben mit dem Glasstab zu einer harten Masse. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther wurden schöne rechteckige Täfelchen, aus verdunstendem Benzol prächtig ausgebildete rhombenförmige Tafeln erhalten; beide Krystallarten waren von rhombischem Habitus. Schmelzp. = 90°. Schwer löslich in Benzin, etwas leichter in Benzol, Alkohol, Äther, Eisessig, leicht in Chloroform und Aceton.

0,1289 g gaben 0,3147 CO_2 und 0,1063 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_3$	Gef.
C	66,63	66,61
H	9,15	9,23

Polarisation.

In Benzol		C	D	Hg	Fe	F
Rohr = 1 dm . .	$[\alpha]_\lambda$	3,74	4,88	5,15	5,91	8,24
p = 5% [1]) . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	84,29	109,98	116,07	133,20	185,71
d_4^{20} = 0,8874 . .	$[M]_\lambda$	167,06	217,93	230,04	263,99	368,07

Semicarbazon.

5 g der rohen öligen Ketosäure wurden mit einer Lösung von 2,7 g Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser versetzt und so lange mit Alkohol vermischt, bis eine klare Lösung entstand. Nach Zusatz von 2,5 g Kaliumacetat schieden sich über Nacht schöne Nädelchen aus, die nach dem Absaugen auf Ton getrocknet wurden. Ausbeute 97 Proz. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurden drusige Kryställchen vom Schmelzpunkt 224° erhalten. Schwer löslich in den üblichen organischen Solvenzien.

0,1518 g gaben 22,1 ccm Stickgas bei 15,5° und 740 mm.

	Ber. für $C_{12}H_{21}O_3N_3$	Gef.
N	16,47	16,48

[1]) Wegen der Schwerlöslichkeit in Benzol konnte keine 10 prozentige Lösung der Säure benutzt werden.

Digitized by Google

Oxim.

Zu einer Lösung von 5 g roher Ketosäure in Alkohol gab man eine Lösung von 1,7 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser und 3 g einer 30prozentigen Natronlauge. Nach zweitägigem Stehen wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der erkalteten Lösung wurde der Alkohol durch Ausäthern entfernt. Das durch verdünnte Salzsäure abgeschiedene Öl erstarrte bald; das Produkt wurde auf Ton getrocknet. Ausbeute 98 Proz. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden büschelig oder fächerförmig verwachsene Nadeln vom Schmelzp. 165—166° erhalten.

0,0786 g gaben 4,65 ccm Stickgas bei 18° und 732 mm.

	Ber. für $C_{11}H_{19}O_3N$	Gef.
N	6,57	6,56

Die optische Untersuchung der in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Verbindungen, welche sich vom optisch aktiven *Tri-* und *Tetramethyl-cyclopentan* ableiten, bietet in bezug auf das Drehungsvermögen dieser Körper ein ganz neues Bild. Im Gegensatze zu den zahlreichen in unserem Laboratorium in den letzten Jahren untersuchten Campherabkömmlingen (Derivate des Methylencamphers[1]), des Methylcamphers[2]) sowie des Camphylcarbinols[3])), wo wir nur wenigen Störungen der Rotationsdispersion begegneten, treffen wir hier mehr anomale als normale Verhältnisse an. Wir finden den Grund für diese Erscheinung in der Tatsache, daß jetzt die optisch wirksamen Reste (wie Keto-, Carboxylgruppen usw.) direkt zu denjenigen Gruppen gehören, welche die Asymmetrie der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome bewirken, während bei den bisher von uns untersuchten optisch aktiven Substanzen fast ausnahmslos die Gruppen und Komplexe, deren Einfluß auf das Drehungsvermögen

[1]) Diese Annalen **409**, 327 (1915).
[2]) Helv. chim. acta **1**, 309, 452 (1918).
[3]) Helv. chim. acta **2**, 221 (1919).

Digitized by Google

Nr.	B = Benzol, A = Alkohol	Lsgs.-mittel	$[\alpha]_{20}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$\lambda\alpha$	λ_0^2	P.R.D. $\lambda\alpha.\lambda_0$	K_0	K_M	$\frac{1}{[\alpha]}$ f. λ^2
1	$C_6H_{14}<\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$	B	59,26°	1,86	707,5	0,01062	72,4	+20,58	+35,03	Gerade Linie.
2	$C_6H_{14}<\begin{matrix}CH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$	— B	40,49° 39,79°	1,92 1,90	677,1 676,7	0,02322 0,02586	103,9 108,8	+13,02 +12,87	+25,80 +25,51	„ „ „ „
3	$C_6H_{14}<\begin{matrix}CH_3\\CO.CH_3\end{matrix}$	— B	+63,67° +58,89°	1,81 1,80	716,7 734,4	— —	— —	+22,09 +19,41	+37,16 +35,87	„ „ „ „
4	$C_6H_{14}<\begin{matrix}CH_3\\CO.C_2H_5\end{matrix}$	— B	+63,15° +54,83°	1,86 1,83	708,3 713,4	0,0099 0,0085	70,76 35,95	+21,30 +18,88	+38,82 +34,41	„ „ „ „
5	$C_6H_{14}<\begin{matrix}CH_3\\CO.CH_2.CH_2.C_6H_5\end{matrix}$	— B	+23,71° +18,15°	1,89 1,93	701,2 671,5	0,0116 0,0144	70,6 75,52	+ 7,95 + 6,00	+20,54 +15,50	„ „ Kleine Abweichg. v. d. Gerad.
6	$C_6H_{14}<\begin{matrix}CH_3\\CO.CH_2.C_6H_5\end{matrix}$	— B	+32,16° +25,91°	1,61 1,55	857,1 879,1	−0,0805 −0,1445	— —	+13,64 +12,56	+33,32 +30,68	Gröss. Abweichg. v. d. Gerad. „ „ „ „ „
7	$C_6H_{14}<\begin{matrix}CH_3\\CO.CH=CH.C_6H_5\end{matrix}$	B	+54,29°	1,56	870,5	−0,0988	—	+23,84	+61,09	Starke „ „ „ „
8	$C_6H_{14}<\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix}$	B	+89,26°	2,17	619,8	0,0693	163,2	+24,77	+38,20	Gerade Linie.
9	$C_6H_{14}<\begin{matrix}CH_3\\CO.C_{10}H_7\end{matrix}$	A B	−19,97° −60,52°	4,75 3,15	453,5 523,1	0,1864 0,1464	195,8 200,2	− 3,08 −12,06	− 8,65 −33,76	} Sehr starke Abweichung von der Geraden.
10	$C_6H_{14}<\begin{matrix}CH_3\\CO.C_6H_5\end{matrix}$	— B A	− 1,21° −11,47° +21,68°	— 24,36 —	— 412,6 —	— 0,2322 —	— 201,6 —	+ 0,48 − 0,931 − 0,741	+ 0,99 − 2,15 − 1,70	Kurve. „ „
11	$C_6H_{14}<\begin{matrix}CO_2H\\CO.CH_3\end{matrix}$	B	+109,90°	2,20	613,1	0,0733	166,2	+30,14	59,74	Gerade Linie.,
12	$C_6H_{14}<\begin{matrix}CO_2CH_3\\CO.CH_3\end{matrix}$	— B	−14,02° −19,17°	2,90 2,31	555,0 595,5	0,1275 0,0862	198,2 180,0	− 2,85 − 4,99	+ 6,04 −10,59	Größere Abweichung. „ „
13	$C_6H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\CO_2CH_3\end{matrix}$	— B	+26,73° +16,38°	2,00 1,96	650,8 663,3	0,0395 0,0258	129,2 106,5	— —	— —	Kleine „ Größere „

Digitized by Google

festgestellt werden sollte, sich von dem Asymmetriezentrum mehr entfernt befanden.

Eine ganz normale Rotationsdispersion besitzen eigentlich bloß das *Methyl-* (Nr. 3)[1]) und das *Äthylketon* (Nr. 4); es ist schon vor einiger Zeit gezeigt worden, daß die Gruppen $CO.CH_3$ und $CO.C_2H_5$ gewöhnlich noch keine Störungen hervorrufen. Zum Vergleiche wurden in die Tabelle noch die Messungen[2]) der *Campholsäure* (Nr. 1) und ihres *Äthylesters* (Nr. 2) eingefügt. Die große Verwandtschaft zwischen der Konstitution dieser Körper und dem Äthyl- oder Methylketon kommt deutlich zum Vorschein. Die Kurvenelemente, wenigstens der Säure und der Ketone[3]), sind fast identisch, nur beim Übergang in den Ester haben wir eine Verschiebung der Kurve nach links. Ebenfalls normal dispergieren wahrscheinder Aldehyd (Nr. 8) und die Ketosäure (Nr. 11), doch gehören diese beiden Substanzen in bezug auf ihre Kurven einem anderen System an.

Wird aber der aliphatische Rest durch einen aromatischen ersetzt, dann ändert sich das Bild, bringen wir z. B. an Stelle des *Methyls* den *Phenyl*rest, dann begegnen wir der stärksten Störung, die von uns überhaupt je angetroffen wurde, wir finden eine möglicherweise *totale Anomalie* der Rotationsdispersion. Es handelt sich um das *1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-1-phenylketon Nr. 10.* Die Dispersionskurven der flüssigen Substanz und ihrer Lösung in Benzol können vielleicht noch Hyperbeln sein, obgleich sie positiv und negativ verlaufen, dagegen ist die Kurve der Rotationsdispersion in Alkohol sicher keine Hyperbel, sondern verläuft ausgesprochen anomal. Das geht auch deutlich aus der Tabelle hervor, in welcher die verschie-

[1]) Die Nummern sind diejenigen der Tabelle auf S. 181.

[2]) Diss. O. Jantsch, Über Campholsäure, Basel (1917) und diese Annalen **420**, 30 (1919).

[3]) Eür das Keton Nr. 3 sind die λ_0^2 negativ und deshalb in der Tabelle weggelassen, da dieser Fall noch weiterer Aufklärung bedarf. Die übrigen Konstanten sind ganz normal.

Digitized by Google

denen Konstanten zusammengestellt sind ($\lambda\alpha, \lambda_0$[2], der Dispersionsquotient $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ und das Rotations-Dispersionsprodukt $\lambda\alpha \cdot \lambda_0$,[1]) nehmen, soweit sie überhaupt berechnet werden konnten, ganz unmögliche Größen an). In dieser Substanz bildet eben das optisch wohl am stärksten wirksame Radikal, die Benzoylgruppe, selbst eine der vier Gruppen, denen das Kohlenstoffatom 1 seine Asymmetrie verdankt, und dadurch wird eben eine sehr starke Störung hervorgerufen. Diese Art der anomalen Rotationsdispersion ist zweifellos nicht dieselbe, welche Tschugaeff[2]) als *„intramolekulare Dispersionsanomalie"* bezeichnet. Denn bei der letzteren liegt die Ursache nach Tschugaeff „in der inneren Superposition der entgegengesetzten optischen Effekte der einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatome, welche das in Frage stehende Molekül ausmachen". Die beiden Typen der extramolekularen und der intramolekularen Dispersionsanomalie stehen nach Tschugaeff offenbar zueinander in ähnlichen Verhältnissen, wie ein Racemat zu einer isomeren, durch innere Kompensation inaktiven Verbindung. (Über einen kürzlich studierten Fall von *extramolekularer* Rotationsanomalie beim *Menthon* vgl. Grossmann und Brauer.)[3])

Um eine optische Superposition handelt es sich bei unserem Phenylketon zweifellos nicht, dagegen können wir diesen Körper einigermaßen vergleichen mit dem von Tschugaeff[4]) untersuchten *Menthylester der Triphenylessigsäure.* Zwar haben wir dort den Rest $(C_6H_5)_3C.CO$ durch Veresterung mit Menthol verbunden, so daß er nicht einen Bestandteil des asymmetrischen Komplexes selbst bildet, aber die starke störende Wirkung des großen ungesättigten Restes macht sich auch hier deutlich durch eine anomal verlaufende Kurve der Rotationsdispersion

[1]) Siehe die nachfolgende Abhandlung.
[2]) Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2024 (1911).
[3]) Journ. prakt. Chem. **98**, 9 (1918).
[4]) Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2759 (1912).

Digitized by Google

in verschiedenen Lösungsmitteln bemerkbar (Häufung ungesättigter Reste).[1])

Bei dieser Gelegenheit mag nochmals darauf hingewiesen werden, daß es, wie Tschugaeff richtig bemerkt, ganz vom Zufall abhängt, ob bei der Synthese eines optisch aktiven Körpers aus zwei Substanzen von verschieden großem und entgegengesetztem Drehungsvermögen eine Verbindung mit intramolekularer Dispersionsanomalie sich bildet. Von Herrn H. Burckhardt ist der *Ester der rechts-Campholsäure* mit dem *links-Menthol* dargestellt worden:[2])

$$C_8H_{14}\begin{matrix}CH_3\\ \diagup\\ CO.O.C_{10}H_{19}\end{matrix}.$$

Der neue Ester ist linksdrehend und zeigt keinerlei Anomalie, wie aus den durchaus normalen Konstanten hervorgeht:[3])

	$\lambda\alpha$	λ_0^2	P.R.D. $\lambda\alpha \cdot \lambda_0$	$[\alpha]_D^{20}$
Campholsäure - Menthylester	693,6	0,03541	130,5	32,62°
Konstanten der normalen Menthylester	684,0	0,028—0,030	117,7	

Einen interessanten Fall von anomaler Rotationsdispersion haben Pickard und Kenyon[4]) vor einiger Zeit beschrieben, nämlich das optisch aktive *Methyl-α-naphthyl-carbinol* besitzt unterhalb 10° anomale Disper-

[1]) Diese Annalen **369**, 357, 368 (1909); **395**, 128, 146 (1912).

[2]) Der Ester wurde in der üblichen Weise durch Einwirkung des Säurechlorides auf Menthol in Gegenwart von Pyridin dargestellt. Er bildet aus Alkohol umkrystallisiert große, farblose Säulen vom Schmelzp. 50°. Leicht löslich in Äther und Benzol, etwas schwerer in Alkohol.

0,1656 g gaben 0,4732 CO_2 u. 0,1710 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{36}O_2$	Gef.
C	77,85	77,95
H	11,76	11,58

[3]) Die Abweichungen liegen noch innerhalb der Fehlergrenzen

[4]) Pickard u. Kenyon, Journ. chem. Soc. **105**, 1115 (1914).

Digitized by Google

sion, die Autoren nehmen an, daß unter bestimmten Bedingungen zwei Formen des Naphthalins vorliegen, so daß zwei isomere Carbinole auftreten mit verschiedenem Drehungsvermögen von entgegengesetztem Vorzeichen.

Wird der Phenylrest durch den des *Naphthalins* ersetzt (*α-Naphthylketon*) (Nr. 9), so wird die Störung, welche die schwingenden Dispersionselektronen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms unter dem Einflusse der Benzoylgruppe erlitten, schwächer, es kommt nicht mehr bis zur totalen Anomalie, denn der Charakter des Naphthalinringes ist weniger stark ungesättigt, immerhin begegnen wir bei dieser Verbindung einer sehr stark ausgeprägten komplexen Anomalie, wie das die Konstanten in der Tabelle deutlich genug zeigen (in dieser Tabelle ist in der letzten Kolonne rechts angegeben, welches Bild entsteht, wenn nach Lowry und Dixon[1]) reciproke spezifische Drehungen als Funktion der Quadrate der Wellenlängen aufgetragen werden, normal oder bloß relativ anomal dispergierende Körper geben dann gerade Linien anomale aber gekrümmte).

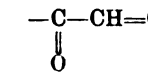
Entfernt sich der Phenylrest von der CO-Gruppe durch Dazwischentreten einer CH_2-Gruppe, so nähern sich die Drehungswerte insofern wieder mehr der normalen, als im *Benzylketon* (Nr. 6) die Rechtsdrehung auftritt, immerhin aber zeigen die Kurvenelemente, daß die Rotationsdispersion noch weit davon entfernt ist, als normal gelten zu dürfen. Im *Phenäthylderivat* endlich (Nr. 5), in welchem die ungesättigte Phenylgruppe noch weiter entfernt ist, haben wir einen Körper, dessen Rotationsdispersion normal ist, wenigstens gilt das für die Substanz ohne Lösungsmittel, in Benzollösung dagegen besitzt der Körper noch eine kleine, wahrscheinlich nur relative Anomalie. Es ist schon mehrfach darauf hingewiesen worden, daß gerade die Drehungen optisch aktiver Ketone durch Lösungsmittel stark beeinflußt werden können.

---

[1]) Lowry u. Dixon, Journ. chem. Soc. **107**, 1174 (1915).

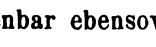
Digitized by Google

Daß die *Benzalverbindung* (Nr. 7) des normal sich verhaltenden Methylketons bedeutende Störungen der Rotationsdispersion aufweisen würde, konnte mit Sicherheit erwartet werden, denn die Konjugation

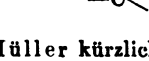


kann hier das asymmetrische Kohlenstoffatom direkt beeinflussen. Dagegen ist die *spezifische Drehung* des Methylketons durch die Überführung in ein Benzylidenderivat nicht größer geworden. Gewiß gibt es Fälle, in denen die Doppelbindung in normaler Weise das Drehungsvermögen erhöht, ebenso oft aber wird man optisch aktive Benzalverbindungen antreffen, welche infolge von Störungen, wie Häufung der ungesättigten Reste oder Auftreten eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms, in dem eine Kette mit einer Konjugation eine der vier Gruppen bildet, keine Vergrößerung des Drehungsvermögens oder sogar eine Erniedrigung zeigen.[1])

Der vor kurzem von Rupe und Läuger beschriebene *Aldehyd* (Nr. 8) des Tetramethylcyclopropans ist eine ganz normal dispergierende Substanz, denn die Gruppe



bewirkt hier offenbar ebensowenig eine Störung wie die Gruppe



[1]) Die von A. Müller kürzlich herangezogenen Beispiele (Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 1474 (1921)): die *Benzal*derivate des *aktiven Methylcyclohexanons*, welche viel stärker drehen, als das Keton selbst gehören zu den einfachen Fällen, da hier die Doppelbindung weit, vom asymmetrischen Komplex entfernt ist. Was dagegen die von A. Müller aufgefundene beträchtliche Drehung der beiden *Benzalcarvone* betrifft, so wäre erst festzustellen, ob beide normale Rotationsdispersion besitzen. Die Bestimmung der D-Linie allein sagt in solchen Fällen nicht genügend aus. Über *optisch aktive Benzalderivate*: Rupe u. Werder, Helv. chim. acta **1**, 319 (1918); Rupe u. Wild, diese Annalen **414**, 111 (1917); Rupe u. Kägi, diese Annalen **420**, 49 (1919).

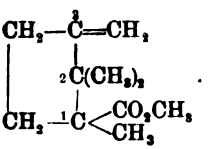
Digitized by Google

Der Körper hat eine verhältnismäßig große spezifische Drehung, sie ist bedeutend größer als die des Ketons, indessen zeigen die optischen Konstanten, daß der Aldehyd zu einer anderen Reihe gehört als die Ketone (Methyl- und Äthylketon, ganz andere Zahlen für $\lambda\alpha$ und $\lambda_0{}^2$, die Kurve der Rotationsdispersion ist viel weiter nach links verschoben!).

Zu einer neuen Klasse von Verbindungen gehören auch die *3-Carbonsäure* des *Acetylcyclopentans* (Nr. 11) und ihr *Ester* (Nr. 12), weil hier die 3-Methylgruppe durch die Carboxylgruppe ersetzt wurde. Die Säure selbst zeigt aus diesem Grunde ein viel stärkeres Drehungsvermögen, sie besitzt normale Rotationsdispersion, deren Kurve fast dieselbe Form und Lage hat wie die des Aldehyds. Die Kurvenelemente dieser beiden Körper (Aldehyd und Säure) nähern sich sehr denjenigen, welche für die *Methylencampherderivate* und die *Kohlenwasserstoffe* aus *Citronellal* seinerzeit gefunden wurden.[1])

Ganz unerklärlich bleibt vorläufig das optische Verhalten des *Methylesters* (Nr. 12) dieser Säure, statt der stark rechtsdrehenden Säure mit normaler Rotationsdispersion finden wir einen schwach linksdrehenden Ester mit anomaler Dispersion. Aus diesem Ester ist die normal dispierende Säure erhalten worden durch Kochen in Eisessiglösung mit 50 prozentiger Schwefelsäure, offenbar fand dabei eine starke konfigurative Einwirkung statt.

An diese Substanzen möge noch eine letzte Verbindung angereiht werden, der *Methylester der 1,2,2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-1-carbonsäure*[2]) (Nr. 13)

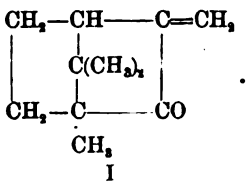


[1]) Diese Annalen **409**, 353 (1915).

[2]) Rupe u. Jäggi, Helv. chim. acta **3**, 663 (1920).

Digitized by Google

Dieser Körper leitet sich von der *Campholsäure* ab, indem in ihr die Methylgruppe am Kohlenstoffatom 3 durch den Methylenrest ersetzt wurde. Dadurch ist die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatoms verschwunden, optisch gehört also dieser Körper einer ganz anderen Reihe an als die übrigen in dieser Abhandlung besprochenen Substanzen, denn er besitzt bloß noch *ein* asymmetrisches Kohlenstoffatom (bei 1). Dafür finden wir in ihm die wirksame $=CH_2$-Gruppe, welche, obgleich sie entfernt vom optisch aktiven Komplex sich befindet, diesen wider Erwarten stark beeinflußt, denn die Rotationsdispersion des Esters ist nicht ganz normal. Da letzterer der erste und bis jetzt einzige Vertreter dieser Klasse von Verbindungen ist, welcher von uns polarimetrisch gemessen wurde, so kann, da weitere Körper fehlen, die zum Vergleich herangezogen werden müßten (die Verbindung wäre eventuell mit Methylencampher (I) und seinen Abkömmlingen zu vergleichen, doch haben diese ganz andere Elemente der Kurve der Rotationsdispersion), darüber noch nicht viel gesagt werden.



I

XV. Eine neue Konstante für die Berechnung der Kurve der Rotationsdispersion;

von *H. Rupe.*

Bei der Durchsicht des großen Beobachtungsmaterials, das sich über etwa 200 in unserem Laboratorium ausgeführte Bestimmungen der Rotationsdispersion erstreckt, zeigte sich bei der tabellarischen Zusammen-

Digitized by Google

stellung der errechneten Konstanten, daß sich die zwei Größen: $\lambda\alpha$ und λ_0^2 zueinander umgekehrt proportional verhalten. $\lambda\alpha$, in $\mu\mu$ ausgedrückt, gibt bekanntlich die Form der Kurve der Rotationsdispersion wieder, da ihre Berechnung auf der Grundlage beruht, daß $[\alpha]_F - [\alpha]_C$ konstant ist für die Glieder ein und derselben Körperklasse. λ_0^2 aber ist diejenige Zahl, durch welche die Verschiebung der Hyperbel im Koordinatensystem gemessen wird, durch den Abstand des Schnittpunktes der zur y-Achse parallelen Asymptote mit der x-Achse vom Koordinatenanfangspunkte. Eine Verschiebung der Hyperbel nach links vergrößert λ_0^2, dafür kommt der steilere Ast der Kurve in den Meßbereich, der dem violetten Teile des Spektrums sich nähert, also kleine Wellenlängen aufweist, demnach wird jetzt $\lambda\alpha$ kleiner. Wird aber die Hyperbel mehr nach rechts, also gegen die y-Achse hin verschoben, so wird λ_0^2 kleiner, zur Beobachtung gelangt nun der flachere Teil der Kurve mit den größeren Wellenlängen, $\lambda\alpha$ wird somit größer.[1])

Für rechnerische Zwecke erwies es sich als praktischer, nicht λ_0^2, sondern $\sqrt{\lambda_0^2}$, also λ_0 zu verwenden, so daß wir schreiben: $\lambda\alpha . \lambda_0 = K$. Natürlich gilt das bloß für normal dispergierende Verbindungen, ferner läßt sich die neue Konstante, welche wir als „*Produkt der Rotations-Dispersion*“ bezeichnen (= P.R.D.), nur berechnen, wenn λ_0^2 positiv ist.

Nimmt man nun die Durchschnittszahlen von allen Substanzen mit normaler Rotationsdispersion der verschiedenen Klassen der von uns untersuchten Körper, so erhält man folgende Tabelle I.[2]) [In dieser sind rechts in Prozenten die größten Abweichungen nach oben (+) und nach unten (−) von der Mittelzahl aufgeführt, die in der betreffenden Körperklasse gefunden wurden.]

---

[1]) Vgl. diese Annalen **420**, 1 (1919).

[2]) Herrn Dr. A. Akermann sei für die Berechnung der meisten P.R.D. auch hier herzlich gedankt.

Digitized by Google

Tabelle I.

	P.R.D.	Abweichungen in Prozenten	
Menthylester, aliphatische . .	106,7	+2,6, − 1,8	
„ aromatische . .	117,7	+4,2, − 4,6	
„ von Ketosäuren	97,0	+6,8, − 5,1	reine Ketoformen
„ „ „	119,4	+5 , −11	Gleichgewichtsformen
Methylencampher	179,3	+3,8, − 4,4	
Methylcampher und Camphylcarbinol	188,3	+6,5, − 4,2	
Myrtenylester	123,5	+2,6, − 2,9	
Camphocarbonsäure u. davon sich ableitende Ketone . .	170,4	+4 , − 3	

Von mehreren Reihen von Verbindungen konnte das P.R.D. noch nicht mit Sicherheit berechnet werden, sei es, daß zu wenig Substanzen vorliegen, sei es, daß die meisten Vertreter sich nicht normal verhalten (wie z. B. die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Verbindungen). Es läßt sich zurzeit noch nicht übersehen, in welchem Maße die neue Konstante sich brauchbar erweisen wird für die Beurteilung des Einflusses der Konstitution auf das optische Drehungsvermögen. Es ist ja selbstverständlich, daß diese Konstante von der normalen Zahl abweichen muß, sobald $\lambda\alpha$ oder λ_0^2 aus der Reihe herausfallen, so daß es scheinen möchte, als ob man sie überhaupt ganz entbehren könnte. Allein ihr Wert für die Praxis dürfte darin bestehen, daß das P.R.D. alle Elemente der Kurve zusammenfaßt, so daß es für die Charakterisierung und Registrierung der Substanzen einer bestimmten Körperklasse optisch aktiver Verbindungen (z. B. Menthylester, Methylencampherderivate usw.) vollkommen genügt. Ja, diese Konstanten, $\lambda\alpha$, λ_0^2 und P.R.D., machen das Aufzeichnen der Rotationsdispersionskurven häufig ganz unnötig, da ein mit der Materie Vertrauter sogleich aus diesen Zahlen die Eigenart der Kurven wird erkennen können. Das

Digitized by Google

P.R.D. wird auf alle Fälle ein brauchbares Hilfsmittel abgeben zur Ermittlung von anomalen Rotationsdispersionen. Natürlich muß auch für diese Konstante festgestellt werden, wann sie anfängt, von der normalen Zahl abzuweichen. Das wird sich etwas nach dem Typus der Substanzen richten, um welche es sich jeweils handelt. Für einfache, weniger stark drehende, sich in den meisten Fällen normal verhaltende Körper, wie Menthyl- oder Myrtenylester, werden die erlaubten Abweichungen von der Normalzahl 5—6 Proz. betragen dürfen, für stärker drehende Verbindungen, wie Campherderivate, wird man die Grenze mit 10 Proz. ansetzen dürfen. Werden die Abweichungen größer, dann wird auf eine Anomalie der Rotationsdispersion zu schließen sein. So weit sich das vorhandene Material übersehen läßt, trifft das auch ein. (Unter „normal" steht in nachstehender Tabelle II die für die normal dispergierenden Körper geltende Mittelzahl.)

Das P.R.D. läßt sich für die anomal dispergierenden *Menthylester* der *β-Phenylzimtsäure*[1]) und der *(Diphenylmethyl)acetessigsäure*[2]) nicht berechnen, da λ_0^2 negativ ist. Für die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen *Ketone der Campherreihe* ist es noch nicht möglich, das normale P.R.D. sicher festzustellen, da manche von ihnen negatives λ_0^2 haben und ferner die meisten eine durchaus anomale Rotationsdispersion besitzen.

Die Messungen für eine Reihe von *Carvon-*, *Pulegon-* und *Campherderivaten* sind noch nicht berechnet, weil noch Ergänzungen durch weitere Substanzen nötig sind.

Nachdem nun für die Beurteilung der Rotationsdispersion und ihrer Kurven die nötigen Grundlagen vorhanden sind, dürfte es vielleicht nicht überflüssig sein, darauf hinzuweisen, wie in Zukunft Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen optischem Drehungsvermögen und chemischer Konstitution auszuführen sind.

---

[1]) Diese Annalen **369**, 355 (1909); **409**, 340 (1915).

[2]) Diese Annalen **420**, 33 (1919).

Digitized by Google

Tabelle II.

	P.R.D. gefunden	P.R.D. normal	
α-Methylzimtsäure-menthylester [1]	86,9	117,7	
Brenztraubensäure- „ [2]	140,8	97,0	
Diacetessigsäure- „ [2]	160,7	119,4	
Phenylmethylacetessigsäure- . . . „ [2]	155,9	97,0	links-Form
Dibenzoylessigsäure- „ [2]	155,9	97,0 oder 119,4	nicht sicher, ob Keto- od. Gleichgewichtsform
Benzalacetessigsäure- „ [2]	176,5	97,0	
Phenylbenzoylacetessigsäure- . . . „ [2]	199,5	97,0	
Benzalbrenztraubensäure- . . . . „ [2]	139,8	97,0	
Benzalbenzoylessigsäure- . . . . „ [2]	136,6	97,0	
Diphenylmethylencampher [3] . .	81,09	179,3	
Diphenylmethylcampher [4] . . .	167	188	Abweichung = 12 Proz., ist aber noch *normal* oder an der Grenze

Vermittelst der Bestimmung des Drehungsvermögens für eine einzige Farbe, z. B. die *D*-Linie, konten zweifellos einige wichtige Aufgaben gelöst werden, es sei hier an den Einfluß der ungesättigten Gruppen und auf ihre Häufung hingewiesen, besonders auch auf die große Bedeutung, welche die Entfernung der wirksamen Gruppen vom asymmetrischen Komplex auf die Drehung besitzt. Der historisch so wichtigen Untersuchungen von Ph. A. Guye und seiner Schüler sei in diesem Zusammenhange ebenfalls gedacht. Allein die Schlüsse, welche aus den Messungen der Drehung für nur eine Wellenlänge gezogen werden, dürften nur für ganz einfache Fälle Geltungsbereich besitzen, für homologe Reihen, oder wenn

[1]) Diese Annalen **369**, 355 (1909); **409**, 340 (1915).
[2]) Diese Annalen **420**, 33 (1919).
[3]) Diese Annalen **409**, 331 (1915).
[4]) Diese Annalen **414**, 108 (1918).

Digitized by Google

z. B. die Wirkung der Entfernung irgendeiner Gruppe in ein und derselbe Klasse von Säuren (ihrer optisch aktiven Ester) mit längerer Kette geprüft werden soll, und was dergleichen einfache Fragen noch mehr sind. Bei komplizierten Verhältnissen, wenn etwa die verschiedenen Abkömmlinge einer Stammsubstanz von starker Drehung, wie es die Körper der Campherreihe sind, miteinander verglichen werden, um den Zusammenhang von Drehungsvermögen und Konstitution aufzufinden, da genügt die Polarisation für eine einzige Lichtart nicht mehr, sie sagt im Gegenteil gar nichts aus, sie wird unter Umständen bloß zu ganz falschen Schlüssen führen. Hier muß unbedingt die Rotationsdispersion für wenigstens vier Farben gemessen werden, dann sind die Zahlen für $\lambda\,\alpha$, λ_0^2, P.R.D., $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ usw. zu berechnen. Natürlich genügt die optische Untersuchung eines einzigen Körpers noch nicht, sondern es muß eine größere Anzahl von Substanzen derselben Klasse von Verbindungen dargestellt und optisch gemessen werden. Vor allem muß darauf Bedacht genommen werden, daß mehrere Körper dargestellt und polarisiert werden, von welchen man auf Grund ihrer Konstitutionsformel voraussetzen kann, daß sie normale Drehung besitzen. Jetzt kann man die Kurvenelemente miteinander vergleichen und wird dann sogleich Störungen erkennen und die verschiedenen Stufen der anomalen Rotationsdispersion feststellen können. Von dieser Grundlage ausgehend wird man sodann die Änderungen der spezifischen Drehungen, der molekularen Drehungen und ihre Abhängigkeit von der Konstitutionsformel ins Auge fassen können.

Ein Moment der Unsicherheit bildet zurzeit immer noch der Einfluß des Lösungsmittels. Wir haben große Reihen von optisch aktiven Substanzen untersucht (Menthyl- und Myrtenylester, Derivate des Methylencamphers usw.), wo dieser Einfluß sich in keiner Weise störend bemerkbar machte, gewöhnlich drehten die Körper in

Digitized by Google

Benzol, das wir zumeist benutzen, etwas schwächer als ohne Lösungsmittel, aber die beiden Kurven verliefen ganz parallel, so daß hier keine Schwierigkeiten entstanden. Pickard und Kenyon[1]) sagen in einer Abhandlung im Jahre 1913, der Einfluß homologer Gruppen auf das optische Drehungsvermögen trete häufig in Lösung deutlicher zutage, als wenn kein Lösungsmittel benutzt werde. Das mag für einfache homologe Reihen durchaus richtig sein, stimmt aber jedenfalls nicht mehr, wenn beispielsweise optisch aktive Ketone und Ketosäuren untersucht werden, auf deren Drehung das Lösungsmittel oft einen großen und häufig unbestimmbaren Einfluß ausübt. Benzol, aber auch Alkohol, scheint besonders mit diesen Substanzen gerne Molekülverbindungen zu bilden. Hier kommt man nur an der Hand eines großen Beobachtungsmaterials zum Ziele. Es sei hier auf die sehr interessanten Erfahrungen hingewiesen, welche A. Aschan und Ekholm[2]) mit dem Einfluß der Lösungsmittel auf die Drehung der von ihnen aufgefundenen *Pinabietinsäure* machten. Rupe und Kägi[3]) haben bei den *Menthylestern* der *Ketosäuren* und Rupe und Wild[4]) bei den Derivaten des *optisch aktiven Amylacetons* den störenden Einfluß des Lösungsmittels festgestellt, mehrere der letzteren zeigen in Benzollösung eine kleine Anomalie.

Es möge hier noch eine kleine Gruppe von Campherderivaten besprochen werden, deren Rotationsdispersion zusammen mit Herrn E. Iselin[5]) gemessen wurde. Es sind das folgende Körper: *Camphocarbonsäure* (I) und ihr *Äthylester* (II und III), *Acetylcampher* (V und VI) und der sogenannte *Dibenzoylcampher*, d. h. eine vom *Bornylentypus*,

---

[1]) Pickard u. Kenyon, Journ. chem. Soc. **103**, 1923 (1913).

[2]) Aschan u. Ekholm, diese Annalen **424**, 133 (1921).

[3]) Diese Annalen **420**, 38 (1919).

[4]) Diese Annalen **414**, 111 (1918).

[5]) Über neue Verfahren zur Darstellung dieser Körper vgl. E. Iselin, Über semicyclische Diketone des Camphers, Diss. Basel 1922.

Digitized by Google

vom *1-Oxy-2-benzoylcampher* sich ableitende Form, von Forster[1]) zuerst durch Behandeln von Natriumcampher mit Benzoylchlorid erhalten (Tabelle III).

Tabelle III.

	$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$\lambda\,\alpha$	λ_0^2	P.R.D.
I. $C_8H_{14}\langle^{CH.COOH}_{CO}$ in Benzol	34,94°	2,18	618,80	0,0709	164,8
II. $C_8H_{14}\langle^{CH.COOC_2H_5}_{CO}$	60,25°	2,20	615,65	0,0736	167,0
III. Derselbe in Benzol	21,07°	2,27	606,36	0,0857	177,5
IV. $C_8H_{14}\langle^{C.CO.C_6H_5}_{C.O.CO.C_6H_5}$ in Benzol	158,00°	2,17	621,80	0,0718	166,6
V. $C_8H_{14}\langle^{CH.CO.CH_3}_{CO}$	131,37°	2,29	600,16	0,0862	176,2
VI. Derselbe in Benzol	70,80°	2,22	613,80	0,0770	170,4

Tabelle IV.

	$[\alpha]_D$		$[\alpha]_D$
$C_8H_{14}\langle^{C=CH-CO_2H}_{CO}$	182,3°	$C_8H_{14}\langle^{CH-CH_2-CO_2H}_{CO}$	38,0°
$C_8H_{14}\langle^{C=CH-CO.CH_3}_{CO}$	186,6°	$C_8H_{14}\langle^{CH-CH_2-CO.CH_3}_{CO}$	60,7°
$C_8H_{14}\langle^{CH.CO_2H}_{CO}$	34,9°	$C_8H_{14}\langle^{CH_3}_{CO_2H}$	59,26°
$C_8H_{14}\langle^{CH-CO.CH_3}_{CO}$	70,8°	$C_8H_{14}\langle^{CH_3}_{CO.CH_3}$	58,89°

[1]) Forster, Journ. chem. Soc. 79, 992.

Digitized by Google

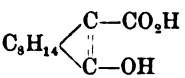
Was die Drehungen betrifft, so interessiert hier die starke Zunahme der Rotation von der Camphocarbonsäure zu dem ihr in bezug auf ihre Formel so nahe stehenden Keton (*Acetylcampher*). Daß dies häufig, wenn auch nicht ohne Ausnahme, zutrifft, beweist die Zusammenstellung in Tabelle IV.

Tabelle V.

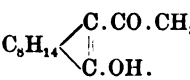
	$\lambda\alpha$	λ_0^3	P.R.D.
Mittelzahlen der Körper von Tabelle III .	612,7	0,07808	171,4
„ „ Methylencampherderivate	598,0	0,08990	179,3
„ des Camphers	544,4	0,1284	195,1

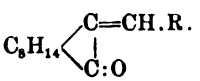
Die Ausnahme bildet hier also der Übergang von der *Campholsäure* zum *Keton*. Beim Camphocarbonsäureester und Acetylcampher sehen wir den starken Einfluß des Lösungsmittels auf die Drehung, welch letztere in beiden Fällen in Benzol viel kleiner ist, als ohne Lösungsmittel.

In der Tabelle III fällt die große Übereinstimmung der Konstanten auf, alle diese Verbindungen gehören unstreitig demselben optischen Typus an. Das wird ganz verständlich, sobald man annimmt, daß diese Körper alle analog konstituiert sind, und zwar wie die Substanz Nr. 4, das heißt also, daß sie sich alle vom „Bornylen"-Typus ableiten, die starke Drehung des Bonzoesäureesters bedarf dann keiner weiteren Erklärung. Des weiteren sei auch noch darauf hingewiesen, daß diese Konstanten denjenigen sehr nahe stehen, welche für die Derivate des Methylencamphers gefunden wurden (Tabelle V), und in der Tat ist eine gewisse Analogie zwischen den beiden Formeln unverkennbar:



„Bornylen"-Form der Camphocarbonsäure und des Acetylcamphers.





Methylencampher-Derivate.

Indessen muß die Methylencampherformel verlassen werden, weil eine solche für Camphocarbonsäure und den

Digitized by Google

Benzoylester Nr. IV nicht in Betracht kommen kann, ferner ist schon von Lowry[1]) für den Acetylcampher (Nr. V und VI) die Oxymethylencampherform abgelehnt worden, während Brühl[2]) allerdings sie für diesen Körper als wahrscheinlich bezeichnete.

In einer unlängst erschienenen, interessanten Arbeit, nimmt Schröter[3]) Stellung zu der Frage nach der Konstitution der Camphocarbonsäure. Auf Grund polarimetrischer Untersuchungen unter Benutzung der *D*-Linie gelangt er zu der Anschauung, daß der Methylester dieser Säure in Benzollösung in der reinen Ketoform vorliege ($[\alpha]_D = + 18{,}40^0$), während in anderen Lösungsmitteln, in welchen höhere Drehungen erhalten wurden ($[\alpha_D] = + 54{,}9^0$, $+ 62{,}6^0$) die Keto- mit der Enolform im Gleichgewichte sich befände. Löse man in der Benzollösung ein Atom Natrium auf, so steige die Drehung bis zu dem maximalen Werte der Enolform von $[\alpha]_D = + 157{,}9^0$.

Dieser Beweisführung gegenüber müssen einige Bedenken geäußert werden. Camphocarbonsäure sowohl wie ihr Ester gehören zweifellos demselben optischen Typus an, die kleine Verschiebung der Konstanten von dem flüssigen Ester zu seiner Lösung in Benzol ist von der Art, wie man sie fast immer zwischen der ungelösten und der gelösten Substanz beobachtet. Wenn diese Körper der Ketoform angehörten, also dem Camphertypus, so müßten sie ganz andere Konstanten haben (vgl. Tabelle V). Die gleiche Überlegung gilt auch für Acetylcampher flüssig und in Benzol, beide müssen dieselbe, die Enolform haben, die Übereinstimmung der Konstanten ist eine vollkommene. Vor allem muß davor gewarnt werden, die Zunahme des optischen Drehungsvermögens in diesem Falle. als einen Beweis für den Übergang von der Keto- in die Enolform aufzufassen, weil hierbei eine,

[1]) Lowry, Journ. chem. Soc. **97**, 899 (1910). Lowry u. Southgate, Journ. chem. Soc. **97**, 911 (1910).

[2]) Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 761 (1904).

[3]) Schröter, Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1917 (1920).

Digitized by Google

die Drehung verstärkende, Doppelbindung neu entsteht. Die verhältnismäßig kleinen Erhöhungen der optischen Aktivität der Lösungen des Camphocarbonsäureesters in organischen Solventien, besonders dann die starke Zunahme der Drehung unter dem Einflusse von Natrium haben sicher ganz andere Ursachen. Man darf eben nicht vergessen, daß beim Übergange von der Keto- in die Enol-, also vom Campher- in die Bornylenform, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom verschwindet, so daß die beiden Formeu optisch ganz verschiedenen Systemen angehören, welche direkt gar nicht miteinander verglichen werden können. Zudem haben die Bornylene und ihre Abkömmlinge bedeutend schwächere Drehungen als Campher und seine Derivate.[1]) Wir haben hier also einen Fall, wo die für eine einzige Lichtart bestimmte optische Drehung gar nichts aussagt, sondern im Gegenteil irreführend wirkt, hier können und dürfen nur die auf Grund der Rotationsdispersion errechneten Konstanten Geltungsbereich haben.

Umsetzungen, die beim Acylieren von 5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin auftreten;

von *Heinrich Biltz, Karl Seydel, Edith Hamburger-Glaser.*

[Mitteilung aus den chemischen Instituten der Universitäten Kiel und Breslau.]

(Eingelaufen am 10. November 1921.)

Durch energische Reduktion war vor einigen Jahren aus 5,5-Diphenyl-2-thio-hydantoin das *5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin* (1) und aus ihm durch Oxydation das *5,5-Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin* (2) bereitet worden.[2])

[1]) Tschugaeff, Zentralbl. **1905**, I, 93. Beim Übergang vom Borneol zum Bornylen sinkt die Drehung von $[\alpha]_D$ 38,23° auf 12,6°.

[2]) H. Biltz u. K. Seidel, diese Annalen **391**, 215 (1912).

Digitized by Google

1. $(C_6H_5)_2C.NH$ / $OC.NH$ > CH_2 2. $(C_6H_5)_2C—N$ / $OC.NH$ > CH

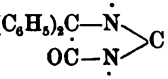
Unsere neueren Untersuchungen haben gezeigt, daß in dem letzteren die Doppelbindung an der oben angegebenen Stelle *Δ*-1,2 ihren Platz hat; nicht aber, wie wir ursprünglich auf Grund der hydrolytischen Spaltung ihres Methylderivates annehmen zu müssen glaubten, an der Stelle *Δ*-2,3. Hierüber ist im Abschnitte 5 des Versuchsteiles gehandelt.

Beide Stoffe interessieren, weil in ihnen neue Typen von Oxo-Abkömmlingen des Glyoxalins vorliegen. Sie wurden deshalb näher untersucht. Bei der Acetylierung des Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalins wurde die schon in unserer ersten Veröffentlichung[1]) kurz mitgeteilte Beobachtung gemacht, daß es beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zwar zwei Acetyle aufnimmt, die die beiden an Stickstoff stehenden Wasserstoffatome ersetzt haben könnten; daß von diesen Acetylen auffälligerweise aber nur das eine durch Verseifung wieder herausgenommen werden kann. Die Fortsetzung dieser Untersuchung, die zunächst Herr Dr. Seydel durchführte, lehrte, daß die Bestandteile des anderen Acetyls unter durchgreifender Veränderung des Glyoxalinkernes fest in die Verbindung eingetreten sind, so daß trotz Aufnahme zweier Acetyle in der Tat nur eine Monoacetylverbindung vorliegt. Die bei der Umsetzung erfolgenden Atomverschiebungen wurden im wesentlichen aufgeklärt; nur hatten sich bei unseren Bemühungen, die Stelle des einen Acetyls, das durch Verseifung entfernt werden kann, genau zu bestimmen, Schwierigkeiten ergeben; auch war eine Erweiterung des Tatsachenmaterials erwünscht. Deshalb wurden die Ergebnisse nicht veröffentlicht; sie werden erst jetzt, nachdem das Fehlende von Frl. Dr. Glaser geliefert ist, vorgelegt. Von ihr sind außer dem Stellungsnachweise im wesentlichen die Abschnitte 3, 4, 5 bearbeitet.

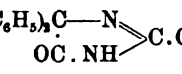
[1]) H. Biltz u. K. Seydel, diese Annalen **391**, 215 (1912).

Digitized by Google

Im Mittelpunkte unserer Untersuchung steht der Stoff $C_{17}H_{16}O_2N_2$, der aus dem Produkte der Acetylierung durch Herausnehmen des einen Acetyls leicht erhalten wird. Er kann glatt zu *5,5-Diphenyl-hydantoin* oxydiert werden, enthält also sicher noch das Ringsystem eines mehr oder minder hydrierten 5,5-Diphenyl-glyoxalins (3).

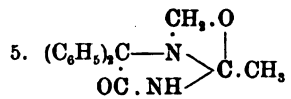


3.



4.

Bei milder Oxydation ließ er sich in einen neuen Stoff $C_{16}H_{14}ON_2$ überführen, für den eine sorgfältige Untersuchung die Formel eines *5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-$\Delta^{1,2}$-dihydro-glyoxalins* (4) feststellte. Das in Stellung 2 vermerkte Methyl stammt ersichtlich aus dem Acetyle, das bei Bildung des Stoffes verbraucht wurde. Diese Erfahrungen führten uns für den Stoff $C_{17}H_{16}O_2N_2$ zu der folgenden Konstitutionsformel (5), die nach unseren Er-



5.

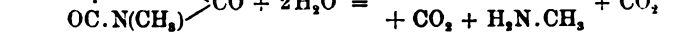
fahrungen sämtliche Eigenschaften in befriedigender Weise wiedergibt. Das sei zunächst im Einzelnen belegt.

Nachweis des NH in Stellung 3.

Unsere Verbindung $C_{17}H_{16}O_2N_2$ enthält ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom, das leicht durch Acyle, wie Acetyl, Benzoyl, oder auch durch Methyl ersetzt werden kann; auch wirkt es auf Phenylisocyanat. Die Acetylverbindung ist das oben erwähnte Ausgangsmaterial, das aus Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin mit kochendem Essigsäureanhydrid entsteht. Als besonders wichtig erwies sich die *Methylverbindung.* Da das Methyl nicht unter den Verhältnissen der Zeiselschen Methoxylbestimmung abgespalten werden konnte, steht es an Stickstoff. Das gleiche lehrt die Oxydation der Methylverbindung, die 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin liefert. Dadurch wird zugleich die Stellung des Methyls als in 3

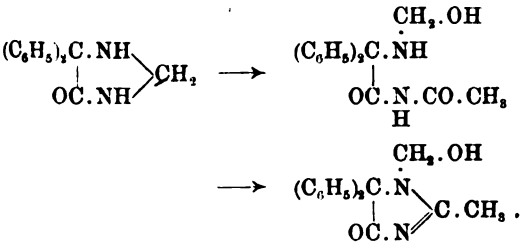
Digitized by Google

erwiesen. An der Formel des 5,5-Diphenyl-3-methylhydantoins ist nicht zu zweifeln. Daß die Nachbarschaft zweier CO ein NH besonders reaktionsfähig macht, ist durch viele Erfahrungen belegt; und da im Diphenylhydantoin nur *ein* besonders zu Umsetzungen befähigtes, z. B. methylierbares, Wasserstoffatom vorhanden ist, muß es das in Stellung 3 befindliche sein. Bei der Bedeutung dieses Punktes für unsere Beweisführung haben wir nach einer experimentellen Erhärtung gesucht und sie in der Spaltung des Diphenylmethylhydantoins mit schmelzendem Kali gefunden. Dabei entsteht nach folgender Umsetzungsgleichung



Diphenylaminomethan, Methylamin und Kohlensäure.

Durch diese Erfahrungen wird die von uns eine Zeitlang in Betracht gezogene Formel eines 5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-1-oxymethyl-dihydroglyoxalins widerlegt, die sich aus Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin und Essigsäureanhydrid in folgender Weise ableiten ließe:

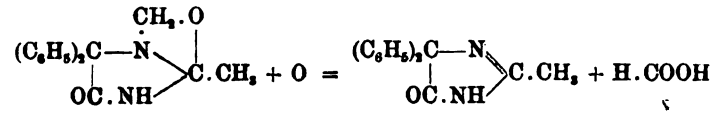


Die Oxymethylgruppe hätte natürlich auch in Stellung 3 ihren Platz haben können.

Nachweis des Methyls in Stellung 2.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in warmer wäßrig-alkalischer Lösung kann der in Stellung 1 stehende Substituent aus unserem Stoffe $C_{17}H_{16}O_2N_2$ entfernt werden. Dabei entsteht unter Verbrauch eines Atoms Sauerstoff *5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-$\Delta^{1,2}$-dihydro-glyoxalin* (4). Wir formulieren die Umsetzung:

Digitized by Google

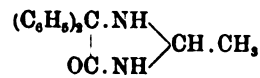


Der neue Stoff ist amphoter. Mit starken Basen bildet er Salze, weil der in 3 stehende Wasserstoff durch die Nachbarschaft eines CO und eines Kohlenstoffatomes mit Doppelbindung stark reaktionsfähig geworden ist.[1]) Und anderseits mit Säuren, weil der in 1 stehende Stickstoff durch einfache und doppelte Bindung an Kohlenstoff zur Säureanlagerung befähigt ist. Der in 3 stehende umsetzungsfähige Wasserstoff konnte durch Acetyl oder Methyl ersetzt werden. Da diese Methylverbindung bei Oxydation mit Chromsäure glatt 5,5-Diphenyl-3-methylhydantoin lieferte, muß auch in ihr das Methyl in Stellung 3, und die Doppelbindung dementsprechend — wie bisher willkürlich angenommen wurde — in Δ-1,2 stehen.

Durch vorsichtige Oxydation gelang es, das in 2 befindliche Methyl glatt in Carboxyl zu verwandeln. Die dabei gebildete *5,5-Diphenyl-4-oxo-$\Delta^{1,2}$-dihydro-glyoxalin-2-carbonsäure* (6) verlor bei 100° ein Mol. Kohlendioxyd und lieferte das bekannte *5,5-Diphenyl-4-oxo-$\Delta^{1,2}$-di-*

hydro-glyoxalin (7). Über die Stellung der Doppelbindung in diesem letzteren ist im Abschnitte V des Versuchsteiles gehandelt.

Vermittels geeigneter Reduktion gelang es, im 5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-dihydroglyoxalin zwei Wasserstoffe an die Doppelbindung Δ-1,2 anzulagern. Das dabei entstehende *5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-tetrahydro-glyoxalin* (8) ist noch imstande, starke Mineralsäuren zu



[1]) Vgl. H. Biltz, diese Annalen **391**, 231 (1912).

Digitized by Google

binden. Dagegen geht ihm sauere Natur ab, weil die für Stellung 3 reaktionssteigernde Doppelbindung Δ-1,2 fehlt. Da es das nächst höhere Homologe zu unserem Ausgangsmateriale, dem Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin, ist, war es interessant, sein Verhalten gegen kochendes Essigsäureanhydrid zu studieren. Der Versuch lehrte, daß es sich ganz anders wie dieses verhält: es nimmt einfach zwei Acetyle an die zwei Imine auf (Formel 10), die mit Lauge leicht abgespalten werden können. Das lehrt uns, daß wirklich vorhandene Acyle von *beiden* Stickstoffatomen, auch von dem, welchem der die zwei Phenyle tragende Kohlenstoff benachbart ist, durch alkalische Verseifung leicht gelöst werden können. Eine sterische Behinderung findet nicht statt; auch nicht, wenn auf der anderen Seite in 2 noch ein Methyl steht. Über eine weitere Entstehungsweise der Äthenylverbindung $C_{16}H_{14}ON_2$ ist im Versuchsteile am Ende von Abschnitt 2 berichtet.

Versuche zum unmittelbaren Nachweise des in 1 stehenden Substituenten.

Nach den mitgeteilten Erfahrungen schien es wenig wahrscheinlich, den am Stickstoff in Stellung 1 stehenden Substituenten auf dem Wege einer Oxydation in Gestalt eines Abbauproduktes nachzuweisen. Der dort stehende, mit Sauerstoff beladene Kohlenstoff wird dabei offenbar zu Formyl oxydiert und durch Verseifung leicht entfernt. Wir studierten deshalb die Reduktion, bei der er in Methyl hätte übergehen können. Solche in Stellung 1 methylierte Verwandte wären recht interessant gewesen, da sie bislang fehlen.

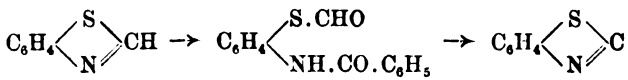
Leider versagten vielfache Bemühungen, die sowohl Herr Dr. Seydel, wie auch Frl. Dr. Glaser aufwandten. Verschiedene Reduktionsmittel, wie Zink und Essigsäure, Natriumamalgam, Natrium und Alkohol versagten. Zinn oder Zink und Salzsäure führten zu amorphen Produkten. Dagegen wirkte Jodwasserstoff in essigsaurer Lösung.

Digitized by Google

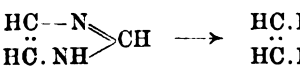
Es entstanden zwei Stoffe in je nach den Versuchsbedingungen wechselnder Ausbeute, deren einer bei etwa 170°, der andere bei etwa 252° schmolz. Die Analyse führte bei beiden zur Bruttoformel $C_{14}H_{13}ON$. Der erstere scheint *Diphenylessigsäureamid* zu sein; der zweite, besonders beständige vielleicht ein cyclisches Dimeres. Von einer Ausdehnung der Versuche wurde einstweilen abgesehen, weil diese Stoffe als Produkte eines weiter gehenden Abbaues für unser Problem von geringerer Bedeutung waren.

Bildung des Stoffes $C_{17}H_{16}O_2N_2$.

Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin findet offenbar eine Öffnung des Glyoxalinringes und weiterhin Wiederzusammenschluß in anderem Sinne statt. Als vergleichbar sei die Bildung von *Phenyl-benzthiazol* erwähnt, die beim Benzoylieren von Benzthiazol[1]) erfolgt.



Aufspaltungen ohne erneuten Ringschluß sind öfters beschrieben: so beim *Glyoxalin* selbst, das mit Benzoylchlorid und Natronlauge Bis-[benzoylamino]-äthylen liefert.[2])



Entsprechend entsteht aus Benzimidazol das Phenylenbis-[benzoylamin].

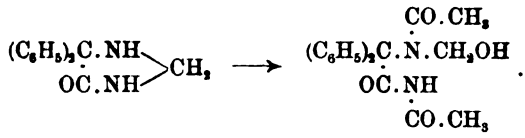
Bei unserer Umsetzung, die bei Ausschluß von Wasser mit Essigsäureanhydrid erfolgt, wäre als Zwischenstufe eine Oxymethyl-diacetylverbindung anzunehmen, die durch Anlagerung von 1 Mol. Essigsäureanhydrid entstanden ist.

---

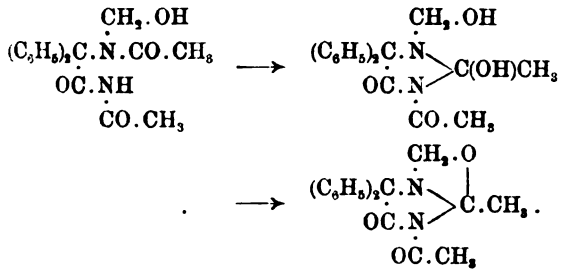
[1]) A. Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3480 (1905).

[2]) E. Bamberger, B. Berlé, diese Annalen **273**, 351 (1893).

Digitized by Google



Alsdann findet Ringschluß mit dem in 1 stehenden Acetyle und schließlich erneuter Ringschluß zum sauerstoffhaltigen Ringe statt.



Der dieser Acetylverbindung zugrunde liegende Stoff $C_{17}H_{16}O_3N_2$ (Formel 5) wäre als *5,5-Diphenyl-1,2-dimethyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin*[1]) zu bezeichnen.

Entfernt ähnlich sind die cyclischen Oxyde, die Niementowski[2]) beschrieb, nämlich insofern als auch bei ihnen ein Ringschluß eines in 2 stehenden Hydroxyls mit einem benachbarten Hydroxyle erfolgt. Ob sein Endprodukt wirklich die ihm zugeschriebene Formel mit einem C-N-O-Dreiringe besitzt, sei dahingestellt.

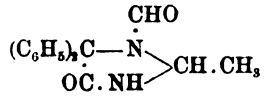
Für diese Formel des Stoffes $C_{17}H_{16}O_2N_2$, die durch die einfache Ableitung aus den Ausgangsstoffen wahrscheinlich gemacht ist, spricht auch sein Verhalten. Er ist gegen heiße Laugen, selbst gegen schmelzendes Kali, auffallend beständig. Das schließt nach unserer Auffassung eine weitere Formel, die wir für ihn lange in Be-

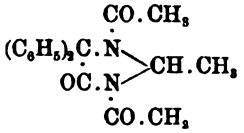
[1]) Die Bezeichnung eines Brückensauerstoffes mit „Oxido" rührt von F. R. Japp, A. C. Michie [Chem. Soc. 83, 281, Anm. 2 (1903)] her. Ich wurde auf sie durch Herrn Prof. P. Jacobson aufmerksam gemacht. Vgl. V. Meyer, P. Jacobson, Lehrbuch der Organischen Chemie, 2. Aufl. I II, S. 75.

[2]) St. Niementowski, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1874 (1887).

Digitized by Google

tracht gezogen haben, aus, nämlich die eines 5,5-Diphenyl-1-formyl-2-methyl-tetrahydroglyoxalins (9). Besonders

9. 

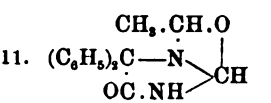
10. 

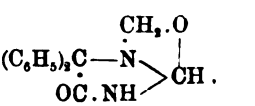
spricht für unsere Auffassung, daß die Diacetylverbindung des 5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalins (10), die wir zur Prüfung herstellten, leicht auch mit verdünnter Lauge beide Acetyle verliert.

Umsetzungen beim Formylieren.

Bei den im vorstehenden besprochenen Acetylierungen verhielten sich die zwei Tetrahydroglyoxaline, die wir versuchten, verschieden: das Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin lieferte das cyclische Oxyd; sein in Stellung 2 methyliertes Derivat dagegen wurde einfach acetyliert. Wir prüften bei beiden Stoffen auch die Einwirkung von *Ameisensäure* und glauben, in beiden Fällen weitere cyclische Oxidostoffe erhalten zu haben. Sicher ist das beim Methylderivate; sehr wahrscheinlich beim methylfreien Stoffe.

Kochende Ameisensäure führte *5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin* in einen Stoff $C_{17}H_{16}O_2N_2$ über, aus dem weder durch Laugen noch durch schmelzendes Kali Formyl abzuspalten war. Dagegen traten bei Einwirkung von kochender Bromwasserstoffsäure zwei Kohlenstoffe aus. Es entstand 5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin. Da es ausgeschlossen ist, daß ein in 2 an Kohlenstoff gebundenes Methyl durch Bromwasserstoff abgelöst wird, ist bei der Bildung des Stoffes eine Umlagerung anzunehmen. Er ist somit als *5,5-Diphenyl-1-äthyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin* (11) aufzufassen.

11. 

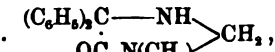
12. 

Digitized by Google

Entsprechend wirkt Ameisensäure auf *5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin*. Es wurde das niedrigere Homologe des eben besprochenen Stoffes, nämlich *5,5-Diphenyl-1-methyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin* (12), erhalten. Aus ihm ließ sich durch alkalische Verseifungsmittel kein Formyl entfernen, woraus wir auf die Zugehörigkeit zu unseren Oxidostoffen schließen. Aber konzentrierte kochende Bromwasserstoffsäure spaltete Ameisensäure ab und gab Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin zurück.

Die verseifende Wirkung der Bromwasserstoffsäure ist durch ihre Anlagerung zwischen dem in 2 stehenden Kohlenstoff und dem Brückensauerstoff des Ringes zu erklären. Der dabei von dem in 1 stehenden Stickstoff gelockerte Substituent löst sich ab und geht in die betreffende Säure über. Alkalische Verseifungsmittel besitzen offenbar nicht die Fähigkeit, das ätherartig gebundene Sauerstoffatom zu lösen, woraus die verschiedene Wirksamkeit von beiderlei Verseifungsmitteln in durchaus verständlicher Weise folgt.

Das eben besprochene 5,5-Diphenyl-1-methyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin wurde durch mehrere Abkömmlinge charakterisiert. So durch Acetyl-, Benzoyl-, Methyl-derivate, die den Substituenten je in Stellung 3 tragen. Die Methylverbindung wurde durch Oxydation in *Diphenyl-3-methyl-hydantoin* übergeführt, woraus auf die Stellung des reaktionsfähigen Wasserstoffes in eben dieser Stelle zu schließen ist. Als das 3-Methylderivat mit Bromwasserstoff erhitzt wurde, entstand das noch nicht bekannte *5,5-Diphenyl-3-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin* (13),

13. 

das auch aus dem schon bekannten Diphenyl-3-methyl-4-oxo-$\Delta^{1,2}$-dihydroglyoxalin mit Zink und Salzsäure erhalten werden konnte.

Es ergibt sich, daß alle hierher gehörigen Glyoxalinabkömmlinge, soweit sie ein besonders reaktionsfähiges

Digitized by Google

Wasserstoffatom besitzen, dies in Stellung 3 tragen und eine etwaige Doppelbindung in Δ-1,2.

Durch die vorliegende Untersuchung wird das Verhalten der Tetrahydro-glyoxaline beim Acylieren festgelegt. Wesentlich ist, daß bei der dabei erfolgenden Aufspaltung und bei der erneuten Ringbildung ein Oxymethyl oder α-Oxyäthyl am Stickstoffe 1 entsteht. Dies ist verhältnismäßig fest gebunden, bleibt also der Verbindung erhalten und vermag, mit einem in der Nachbarschaft entstehenden Hydroxyle Oxidobildung einzugehen. Bei den sonst bisher studierten Dihydroglyoxalinen bildet sich bei entsprechender Behandlung dagegen ein Acyl, das unter den Versuchsbedingungen abspaltet, also der entstehenden Verbindung nicht erhalten bleibt.

Uns interessierte, über diese Verhältnisse Klarheit zu gewinnen, weil auch in der Purinchemie, die im Breslauer Institute hier seit lange behandelt wird, ähnliche Aufspaltungen mit darauf folgendem Ringschlusse vorkommen. Darüber soll seiner Zeit berichtet werden.

Versuche.

I. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin.

Das für die Versuchsreihe als Ausgangsmaterial dienende 5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin wurde aus 5,5-Diphenyl-2-thio-hydantoin bereitet.

5,5-Diphenyl-2-thio-hydantoin.

Diphenylthiohydantoin wurde nach der vor einigen Jahren verbesserten[1]) Vorschrift von Biltz[2]) durch Kochen einer Lösung von Benzil und Thioharnstoff in Natriumalkoholatlösung bereitet. Wir verdoppelten die angegebenen Mengen und erhielten die doppelte, fast der Berechnung entsprechende Ausbeute. Schmelzp. 235° (k. Th.).

[1]) H. Biltz u. K. Seydel, diese Annalen **391**, 217 (1912).
[2]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1795 (1909).

Digitized by Google

Versuch zu seiner Entschwefelung mit salpetriger Säure. In neuerer Zeit wurden im Breslauer Laboratorium mehrfach 8-Thioharnsäuren nach einem von den Boehringer-Werken veröffentlichten[1]) Verfahren mit salpetriger Säure zu Xanthinen entschwefelt. Es lockte, dies Verfahren auch auf unser, den Thioharnsäuren in gewissem Sinne entsprechendes Diphenyl-thiohydantoin anzuwenden. In ein durch ein Rührwerk bewegtes Gemisch von 3 g feinem Diphenyl-thiohydantoin und 150 cm^3 halb konzentrierter Salzsäure wurden in 3 Stunden nach und nach 20 g Natriumnitrit eingetragen. Der abgesogene Stoff erwies sich als das Ausgangsmaterial; wiedergewonnen wurden 2,8 g.

Entschwefelung mit Jod. Dagegen gelang es, den Schwefel mit Jod heraus zu oxydieren. Eine unter Eiskühlung durch ein Rührwerk bewegte Lösung von 5 g Diphenylthiohydantoin und 10 g Natriumhydroxyd in 300 cm^3 Wasser wurde während 2—3 Stunden nach und nach mit 20 g fein gepulvertem Jod versetzt. Das Jod wurde allmählich verbraucht. Das Ende der Umsetzung zeigte sich dadurch an, daß die gelbe Farbe der Lösung in Braun überging. Durch Fällen mit Kohlendioxyd wurden 4,7 g *Diphenylhydantoin* erhalten, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 286° (k. Th.) schmolz.

5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin (Formel 1).

Die ursprüngliche Vorschrift[2]) wurde während des weiteren Verlaufes unserer Versuchsreihe insofern verbessert, als größere Mengen auf einmal verarbeitet, die Menge des Amylalkohols aber vermindert wurde. Wir trugen nach und nach 50—55 g Natrium in eine unter Rückfluß siedende Lösung von 35 g Diphenylthiohydantoin in 1 l sorgfältig entwässertem Amylalkohol ein. Nach Verbrauch des Natriums wurde der Amylalkohol mit

[1]) C. F. Boehringer u. Söhne, Zentralbl. **1901**, I, 1219. H. Biltz, K. Strufe, diese Annalen **423**, 200 (1921).

[2]) H. Biltz u. K. Seydel, diese Annalen **391**, 218 (1912).

Digitized by Google

Wasserdampf übergetrieben, die zurückbleibende Masse mit Wasser verdünnt und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 185½ bis 186½° (k. Th.).

5,5-Diphenyl-1,2-dimethyl-3-acetyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin (Formel 5).

Eine Lösung von 15 g Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin in 75 cm³ Essigsäureanhydrid wurde 3—4 Stunden unter Rückfluß gekocht und dann auf etwa die Hälfte eingeengt. Nach Absaugen der ausgeschiedenen Krystalle wurde weiter eingeengt. Nachgewaschen wurde mit Essigester. Ausbeute etwa 19 g. Nach Umkrystallisieren aus Essigester 18,4 g; ber. 20,3 g. Schmelzp. 203—204° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1236 g gaben 0,3224 CO_2 und 0,0638 H_2O.
0,2810 g gaben 21,9 cm³ Stickgas bei 21° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{18}O_3N_2$	Gef.
C	70,8	71,1
H	5,6	5,8
N	8,7	8,9

Der Stoff löste sich reichlich in Alkohol, Chloroform; etwas weniger in Benzol, Essigester; kaum in Petroläther.

Über die Krystallform berichtete Herr Prof. A. Johnsen, damals in Kiel, freundlichst:

Monoklin. Flächen 100, 101, $\bar{1}01$, 111, $\bar{1}11$.

Winkel gemessen (Reflexe sehr schlecht) $(101):(\bar{1}01) = 80°$.
$(101):(100) = 47°$.
$(10\bar{1}):(100) = 53°$.

Gestreckt parallel der Orthoachse und aufgewachsen mit einem Ende derselben. Optisch positiv. Achsenwinkel ziemlich klein mit der Dispersion $\varrho < v$. Spitze Bisektrix senkrecht, stumpfe parallel zur Orthoachse.

Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin wurde durch 1½ stündiges Kochen seiner Lösung in Eisessig nicht verändert.

Digitized by Google

5,5-Diphenyl-1,2-dimethyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin.

Je 3 g des eben beschriebenen Acetylierungsproduktes wurden mit etwas Alkohol befeuchtet und mit 80 cm^3 Wasser und 10 cm^3 23 prozentiger Natronlauge versetzt. Bei viertelstündigem Kochen entstand eine Lösung. Sie wurde in einer Abdampfschale auf dem Wasserbade bis zur Entfernung des Alkohols eingeengt und dann bei Zimmertemperatur mit Kohlendioxyd neutralisiert. Dabei schieden sich 2,5 g feine Kryställchen (ber. 2,6 g) aus. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol kamen langsam schön ausgebildete, sechsseitige Doppelpyramiden, die meist nach der Basis verzwillingt waren; aus einer konzentrierten Lösung in Essigester wurden nach Zugabe von Petroläther — weniger bequem — Rosetten von Täfelchen mit rechteckig angesetzter oder dachförmiger Endigung erhalten; häufig Wachstumsformen. Schmelzp. 204—205° (k. Th.); d. h. fast ebenso wie der des Ausgangsmaterials. Ein Gemisch beider schmolz erheblich, z. B. 15°, niedriger.

0,1506 g gaben 0,3994 CO_2 und 0,0790 H_2O.
0,1578 g „ 0,4233 CO_2 „ 0,0850 H_2O.
0,2000 g „ 0,5317 CO_2 „ 0,1019 H_2O.
0,1789 g „ 15,7 cm^3 Stickgas bei 20° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2N_2$	Gef.		
C	72,8	72,3	73,2	72,5
H	5,8	5,9	6,0	5,7
N	10,0	10,0		

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Essigester; reichlich in Eisessig, Alkohol, Chloroform; wenig in Benzol; kaum in Wasser, Äther, Petroläther. Warme 2n-Natronlauge nahm ihn reichlich auf, 2n-Ammoniaklösung nur unvollkommen. Auf Lackmuspapier wirkte er nicht. Die Löslichkeit in Laugen, die etwas weniger ausgeprägt ist als bei den Hydantoinen, läßt auf Gegenwart einer durch ihre Nachbarn reaktivierten Iminogruppe schließen; ein Hydroxyl mit derartig starker Reaktivität kommt nicht in Betracht. 2n-Mineralsäuren lösen den Stoff nur wenig; wohl aber konzentrierte Säuren. Doch gelang es nicht,

Digitized by Google

ein salzsaures oder bromwasserstoffsaures Salz in fester Form herzustellen. Mit Überchlorsäure wurde nicht versucht.

Bemerkenswert ist die große Beständigkeit, die der Stoff verseifenden Mitteln gegenüber aufweist, und die zeigt, daß ein Acetyl in ihm nicht mehr vorhanden sein kann. Er veränderte sich nicht bei halbstündigem Kochen mit 25%iger Kalilauge; auch nicht beim Verschmelzen mit angefeuchtetem Kaliumhydroxyd bei 200°; ebensowenig als zur Erleichterung der Lösung alkoholfeuchtes Kaliumhydroxyd genommen wurde. Auch blieb Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure ohne Einfluß.

Acetylierung. Durch kochendes Essigsäureanhydrid wurde er glatt und quantitativ in die Acetylverbindung $C_{19}H_{18}O_3N_2$ zurückgeführt; sie wurde an Krystallform, Schmelz- und Mischschmelzpunkt erkannt.

Oxydation zu 5,5-Diphenyl-hydantoin. Eine Lösung von 2 g in 30 cm³ etwa 2 prozentiger Natronlauge wurde bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 50 cm³ Wasser versetzt. Als nach etwa $1^1/_2$ Stunde alles Permanganat verbraucht war, wurde filtriert und das Filtrat mit Kohlensäure ausgefällt. Falls die Fällung unterhalb 200° schmolz, wurde nochmals mit wenig Permanganat oxydiert. Krystallisation aus Alkohol lieferte 0,9 g reines Diphenylhydantoin. Schmelzp. 287 bis 288° (k. Th.); ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit reinem Diphenylhydantoin.

0,1617 g gaben 0,4244 CO_2 und 0,0718 H_2O.
0,1522 g „ 14,9 cm³ Stickgas bei 16° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2N_2$	Gef.
C	71,4	71,6
H	4,8	5,0
N	11,1	11,3

Reduktion. In Eisessiglösung wurde der Stoff durch Zink nicht verändert; ebensowenig in warmer wäßrig-alkalischer Lösung durch Natriumamalgam. Auch nicht durch Natrium in siedender, alkoholischer Lösung; nur spurenweise entstand dabei etwas Ammoniak und Di-

Digitized by Google

phenylmethan. Mit Zinn oder Zink und konzentrierter Salzsäure wurden harzartige Umsetzungsprodukte erhalten, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnten. Vielleicht liegt eine Oxymethyl-Verbindung vor, die — z. B. die 7-Oxymethyl-harnsäure — wenig Neigung zur Krystallisation zeigen; sie rein zu erhalten, hätte natürlich sehr interessiert. Dagegen gelang es, krystallisierte Stoffe mit Jodwasserstoff zu erhalten. Anscheinend verlief diese Reduktion in zweierlei Richtung, ohne daß es gelang, die Bedingungen dafür ganz klar zu erkennen und die Reduktionsprodukte sicher aufzuklären. Nach den vorliegenden Beobachtungen scheint der eine Stoff vorwiegend zu entstehen, wenn 6 g vom Stoffe $C_{17}H_{16}O_2N_2$ in 10—12 cm³ Eisessig mit 2—3 cm³ rauchender Jodwasserstoffsäure $^1/_4$ Stunde am Steigrohre gekocht werden. Nach Entfärbung durch Schwefeldioxydlösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, und die zunächst klebrige Ausscheidung nach längerem Stehenlassen abgesogen und im Dampftrockenschranke getrocknet, wobei sie zunächst zerfloß und dann glasig fest wurde. Aus dem alkalischen Filtrate fiel beim Ansäuern mit Kohlensäure eine beträchtliche Menge Ausgangsmaterial, und aus dem Filtrate hiervon mit Salzsäure häufig noch etwas von seinem Acetylierungsprodukte $C_{19}H_{18}O_3N_2$. Das wiedergewonnene $C_{17}H_{16}O_2N_2$ wurde erneut der Reduktion unterworfen, bis nach mehrfacher Wiederholung fast alles umgesetzt war. Die vereinigten Reduktionsprodukte wurden zunächst 1 Stunde mit Wasserdampf abgeblasen und dann mehrfach mit viel Wasser ausgekocht, wobei ein bei etwa 230—240° schmelzendes Produkt zurückblieb. Das aus den wäßrigen Auszügen beim Abkühlen krystallisierende Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Täfelchen mit einem rechteckigen oder schrägen oder dachförmigen Ende. Schmelzp. 170° (k. Th.) ohne Zers. Ausbeute etwa 1 g.

0,1933 g gaben 0,5591 CO_2 und 0,1076 H_2O.
0,1830 g „ 10,6 cm³ Stickgas bei 18° und 763,5 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{14}H_{13}ON$	Gef.
C	79,6	78,9
H	6,2	6,2
N	6,6	6,7

Nach Analyse und Schmelzpunkt kann *Diphenylessigsäureamid*[1]) vorliegen.

Das eben erwähnte, höher schmelzende Reduktionsprodukt entstand vorwiegend, als die Umsetzung energischer geleitet wurde; so, als 3 g $C_{17}H_{16}O_2N_2$ mit 20 cm^3 einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig 2—3 Stunden unter Rückfluß gekocht wurden. Mit etwas Schwefligsäurelösung wurde entfärbt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Beim Erwärmen hellte sich der zunächst dunkele Niederschlag auf. Nach Abkühlen wurde filtriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 2 g. Dies Rohprodukt enthielt noch Jod. Es wurde davon durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol befreit. Ausbeute 0,6 g. Langgestreckte Täfelchen mit teils rechteckig angesetzter Endfläche, teils mit Doma. Schmelzp. 252° (k. Th.). Der Stoff löste sich in allen organischen Lösungsmitteln sehr wenig; verhältnismäßig noch am reichlichsten in Eisessig, Essigester, Alkohol. Säuren und Laugen nahmen ihn nicht auf.

0,0955 g gaben 0,2783 CO_2 und 0,0552 H_2O.
0,1003 g „ 6,2 cm^3 Stickgas bei 18,5° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{13}ON$	Gef.
C	79,6	79,5
H	6,2	6,5
N	6,6	6,9

Die Zusammensetzung ist also die gleiche wie bei dem bei 170° schmelzenden Stoffe. Bemerkenswert ist die Beständigkeit. Er veränderte sich nicht bei halbstündigem Kochen seiner mit Natronlauge versetzten alkoholischen Lösung; auch nicht beim Verschmelzen mit Kali. Der hohe Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit

[1]) R. Anschütz u. E. Romig, diese Annalen 233, 347 (1886).

Digitized by Google

sprechen für ein höheres Molgewicht; vielleicht liegt eine ringförmige Vereinigung zweier Molekeln Diphenylacetamid vor.

Die Verhältnisse wurden weiter dadurch kompliziert daß bei diesen letzten Versuchen bei unzulänglicher Einwirkung des Jodwasserstoffes oder bei Einwirkung von Bromwasserstoff Präparate von faserigem, asbestartigem Aussehen erhalten wurden, die bei 220—240° schmolzen; auch durch mehrfaches Umkrystallisieren waren, wie die wechselnden Werte der Analysen zeigten, keine einheitlichen Präparate zu erzielen.

5,5-Diphenyl-1,2-dimethyl-3-benzoyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin.

Eine Lösung von 2 g $C_{17}H_{16}O_2N_2$ in 40 cm³ n-Natronlauge wurde nach Zugabe von etwas starker Natronlauge mit einer reichlichen Menge Benzoylchlorid stark geschüttelt. Die bald einsetzende Reaktion machte sich durch Bildung eines Niederschlages bemerkbar. Nach Verbrauch des Benzoylchlorids wurde der halbfeste Niederschlag abgesogen und aus Alkohol umkrystallisiert. 2,3 g spießige Nadeln. Schmelzp. 172° (k. Th.).

0,1048 g gaben 0,2874 CO_2 und 0,0521 H_2O.
0,1194 g „ 8,0 cm³ Stickgas bei 20° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{20}O_2N_2$	Gef.
C	75,0	74,8
H	5,3	5,6
N	7,3	7,5

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Essigester, Alkohol; weniger in Chloroform, Aceton, Benzol; kaum in kaltem Wasser, Äther, Petroläther.

Verseifung. 0,9 g wurde mit einer Mischung von 10 cm³ Alkohol und 80 cm³ etwa n-Natronlauge gekocht, bis alles gelöst war. Durch Einengen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol entfernt und die Lösung dann mit Kohlensäure gefällt. Es kamen 0,6 g $C_{17}H_{16}O_2N_2$.

Digitized by Google

Phenylisocyanatverbindung des Stoffes $C_{17}H_{16}O_2N_2$.

Der reaktionsfähige Wasserstoff des Stoffes $C_{17}H_{16}O_2N_2$ konnte auch mit Phenylisocyanat umgesetzt werden. Eine Lösung von 2 g in 20 cm³ entwässertem Chloroform wurde mit 2 g Phenylisocyanat versetzt. Nach 2 Stunden wurde auf etwa 10 cm³ eingeengt. Die krystallinische Ausscheidung wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Prismen mit geradem Ende. Schmelzp. 210° (k. Th.).

0,1048 g gaben 10,3 cm³ Stickgas bei 19° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{21}O_3N_3$	Gef.
N	10,5	11,2

5,5-Diphenyl-1,2,3-trimethyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin.

Die für die Konstitutionsbestimmung wichtige Methylverbindung wurde leicht mit Dimethylsulfat erhalten. Eine Lösung von 5 g $C_{17}H_{16}O_2N_2$ in etwa 50 cm³ 2n-Natronlauge wurde mit etwas starker Natronlauge versetzt und mit 17 cm³ Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur unter gelegentlicher Kühlung mit Wasser $^1/_4$ Stunde geschüttelt. Der meist körnige Niederschlag wurde abgesogen und mit Wasser gewaschen. Aus Essigester kamen derbe Kryställchen. Ausbeute 4,7 g. Schmelzp. 177° (k. Th.).

0,1116 g gaben 0,2996 CO_2 und 0,0603 H_2O.
0,1166 g „ 10,2 cm³ Stickgas bei 20° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	73,4	73,2
H	6,2	6,1
N	9,5	9,8

Der Stoff löste sich reichlich im Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform, Benzol; sehr wenig in Wasser, Äther, Petroläther.

Daß das Methyl am Stickstoffe seinen Platz erhalten hat, folgt daraus, daß der Stoff unter den Bedingungen der Zeiselschen Methoxylbestimmung kein Jodmethyl abgab. Das gleiche und zugleich die Stellung des Methyls war aus dem Verlaufe der Oxydation zu schließen.

Digitized by Google

Stellung des umsetzungsfähigen Wasserstoffatoms im Stoffe $C_{17}H_{16}O_2N_2$.

Oxydation der eben beschriebenen Methylverbindung. Eine Lösung von 0,5 g in 6 cm³ Eisessig wurde mit einer Lösung von 1 g Chromsäureanhydrid in 4 cm³ Wasser 1½ Stunde unter Rückfluß gekocht. Bei starkem Verdünnen mit Wasser kam eine zunächst meist halbfeste Ausscheidung, die nach dem Auswaschen langsam erhärtete. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte 0,3 g *5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin.*[1]) Schmelzp. 216—217° (k. Th.); ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate.

Dieser Versuch beweist, daß das Methyl in der Methylverbindung $C_{18}H_{18}O_2N_2$ an derselben Stelle steht wie im 5,5-Diphenyl-methylhydantoin. Die an der zweiten der eben angeführten Stellen genannten Gründe machen es so gut wie sicher, daß das Diphenyl-methyl-hydantoin das Methyl in Stellung 3 trägt. Um jeden Zweifel auszuschließen, wurde seine Spaltung studiert.

Spaltung[2]) *des 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoins.* In einem Fraktionierkolben von etwa 50 cm³ Inhalt wurden 2 g Diphenyl-methyl-hydantoin mit 20 g zerkleinertem Kaliumhydroxyd und ½ cm³ Wasser im Ölbade erhitzt. Während des Versuches wurde kohlendioxydfreie Lutt durch den Kolben geleitet. Bei ungefähr 300° destillierten mit etwas Wasser ölige Tröpfchen über. Zum Nachweise des entstandenen Methylamins wurde das wäßrige Destillat

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 169, 1382, 1386 (1908).

[2]) H. Biltz u. K. Seydel, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 411 (1911). In dieser Abhandlung war der Siedepunkt des Diphenylaminomethans auf Benzophenon bezogen worden: er lag um 1,8° niedriger, woraus sich in Anbetracht des damals gültigen Siedepunktwertes von Benzophenon 305,44° für Diphenylaminomethan der Siedep. 303,6° ergab. Inzwischen sind neuere Siedepunktsbestimmungen des Benzophenons veröffentlicht worden. Nach A. L. Day u. R. B. Sosman (Zentralbl. 1912, II, 409) siedet es bei 305,9°. Demgemäß ist der Siedepunkt des Diphenylamino-methans auf 304,1° anzusetzen.

Digitized by Google

mit Salzsäure angesäuert und eingedampft; der Rückstand ließ mit etwas Natronlauge *Methylamin* entweichen, das am Geruche und an der Krystallform des platinchlorwasserstoffsauren Salzes sicher erkannt wurde. Zum Nachweise des entstandenen *Diphenylaminomethans* wurde das ölige Destillat in etwas Salzsäure gelöst; die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mehrfach aus wenig Wasser oder Alkohol umkrystallisiert. So wurde das reine salzsauere Salz der Base erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei ihm etwas höher als von uns früher angegeben war, nämlich bei 293° (k. Th.) unter Zersetzung; genau ebenso verhielt sich ein aus Diphenyl-hydantoin gewonnenes und sorgfältig umkrystallisiertes Präparat und ein Gemisch beider. Die Spaltung verläuft also nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_2C(NH)(OC.N(CH_3))CO + 2H_2O = (C_6H_5)_2CH.NH_2 + CO_2 + H_2N.CH_3 + CO_2$$

und beweist, daß Methyl in Stellung 3 steht.

Es gelang nicht, unter milderen Bedingungen der Oxydation aus 5,5-Diphenyl-1,2,3-trimethyl-4-oxo-1′,2-oxido-tetrahydroglyoxalin ein *Produkt weniger weitgehender Oxydation*, etwa 5,5-Diphenyl-2,3-dimethyl-4-oxo-dihydroglyoxalin oder eine Verbindung, die den in 1 stehenden Kohlenstoff noch enthält, zu gewinnen; so nicht mit festem Kaliumpermanganat in Aceton- oder Benzol-lösung. Dabei erfolgte keine Einwirkung.

II. Nachweis des in Stellung 2 stehenden Methyls im 5, 5-Diphenyl-1, 2-dimethyl-4-oxo-1′, 2-oxido-tetrahydroglyoxalin.

Für die Aufklärung des im ersten Abschnitte beschriebenen Stoffes $C_{17}H_{16}O_2N_2$ erwies sich eine geeignete Oxydation sehr wichtig, die zu einem Glyoxalinabkömmlinge mit Methyl in Stellung 2 führte. Es ist dies das Methyl, das bei der Bildung des Stoffes von dem Essigsäureanhydride geliefert wurde. Die Konstitution des neuen Oxydationsproduktes wurde lückenlos nachgewiesen.

Digitized by Google

5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-$\Delta^{1,2}$-dihydroglyoxalin
(Formel 4).

Eine Lösung von 8 g $C_{17}H_{16}O_2N_2$ in 160 cm³ etwa n-Natronlauge wurde bei 70—80° mit einer gleich warmen Lösung von 3,2 g Kaliumpermanganat in 40 cm³ Wasser (= 1 Atom Sauerstoff) versetzt. In wenigen Minuten war die Oxydation beendet. Aus dem Filtrate fielen nach Übersättigung mit Kohlensäure 6 g eines farblosen, fein krystallinischen Stoffes.

Zur Entfernung einer geringen Beimischung von Diphenylhydantoin (etwa 0,5 g) wurde das Rohprodukt in 500 cm³ n-Salzsäure unter Erhitzen bis zum Aufkochen gelöst. Das Filtrat wurde nach kurzer Zeit, falls sich noch ein wenig ausscheiden sollte, wieder filtriert und mit Ammoniak ausgefällt. Ausbeute 5 g. Aus Alkohol kamen Prismen mit zwei dachförmigen Endigungen. Schmelzp. 228—229° (k. Th.).

0,1964 g gaben 0,5530 CO_2 und 0,1010 H_2O.
0,1994 g „ 0,5614 CO_2 „ 0,1020 H_2O.
0,2152 g „ 20,8 cm³ Stickgas bei 20° und 772 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{14}ON_2$	Gef.	
C	76,8	76,8	76,8
H	5,6	5,7	5,7
N	11,2	11,2	—

Der Stoff löste sich reichlich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton; wenig in Äther, Chloroform, Benzol; kaum in Wasser, Petroläther. Er ist amphoter und bildet mit starken Basen und starken Säuren Salze. Seine sauere Natur beruht auf dem NH in Stellung 3 zwischen dem CO und dem doppelt gebundenen C; seine Basizität beruht auf dem einmal einfach und einmal doppelt gebundenen Stickstoffatome. Sie entspricht der Basizität des 5,5-Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalins,[1]) zu dem es das höhere Homologe ist. Zur Bildung eines wasserbeständigen Carbonates war die Base zu schwach.

[1]) H. Biltz u. K. Seydel, diese Annalen **391**, 223 (1912).

Digitized by Google

Salzsaueres Salz. Aus einer warmen, gesättigten salzsaueren Lösung der Base scheiden sich beim Abkühlen glänzende, langgestreckte Täfelchen von rhombischem oder sechsseitigem Umrisse ab. Schmelzp. etwa 280° (k. Th.) unter Zersetzung und Bräunung.

0,1795 g gaben 0,4427 CO_2 und 0,0865 H_2O.
0,2216 g „ 19,1 cm³ Stickgas bei 15° und 740 mm Druck.
0,1564 g „ 0,0783 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{14}ON_2$, HCl	Gef.
C	67,1	67,3
H	5,3	5,4
N	9,8	9,8
Cl	12,4	12,4

In Wasser löst sich das Salz, namentlich bei Zimmertemperatur, nur wenig. Aus Alkohol krystallisiert es in schönen, sechsseitigen, gestreckten Tafeln. Dieser guten Krystallisationsfähigkeit wegen eignet sich das Salz vortrefflich zur völligen Reinigung des Stoffes $C_{16}H_{14}ON_2$.

Oxydation. Eine Lösung von 1 g 5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-dihydroglyoxalin in 10 cm³ Eisessig wurde mit einer Lösung von 2 g Chromsäureanhydrid in 10 cm³ Wasser 2—3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit 200 cm³ Wasser gefällt. Der gelbe Niederschlag wurde durch Aufnehmen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure gereinigt. Ausbeute 0,6 g *5,5-Diphenyl-hydantoin*, das an der Krystallform, dem Schmelz- und Mischschmelzpunkte erkannt wurde.

3-Monoacetyl-verbindung. Eine Lösung von 0,5 g in 5 cm³ Essigsäureanhydrid wurde $^3/_4$ Stunde gekocht. Die auf den halben Raum eingeengte Lösung lieferte beim Eindunsten im Vakuumexsiccator neben Kali die Acetylverbindung in prachtvoll ausgebildeten Säulen; aus dem Filtrate kam bei weiterem Einengen der Rest; zusammen 0,55 g. Der Stoff ließ sich aus Alkohol unzersetzt umkrystallisieren. Schmelzp. 149—150° (k. Th.).

Über seine Krystallform berichtete Herr Prof. A. Johnsen, damals in Kiel, freundlichst:

Digitized by Google

5,5-Diphenyl-2-methyl-3-acetyl-4-oxo-dihydroglyoxalin. Rhombisch. Flächen 110, *h k o*, 010, 011. Etwas gestreckt parallel *c*. Gut spaltbar parallel (010). Achsenebene parallel (001). Spitze Bisektrix senkrecht (100). Optisch positiv. Achsenwinkel klein. Starke Dispersion der optischen Achsen. $\varrho < v$.

0,2245 g gaben 18,8 cm³ Stickgas bei 25° und 769 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	9,6	9,5

Zur *Verseifung* wurde 0,2 g unter Zugabe von etwas Alkohol in 2 cm³ etwa 10prozentiger Kalilauge gelöst. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde filtriert und das Filtrat bei Zimmertemperatur mit Kohlensäure gefällt. Es schied sich Diphenyl-2-methyl-4-oxo-dihydroglyoxalin ab, das nach Krystallisation aus Alkohol bei 227—228° (k. Th.) schmolz; ebenso lag der Mischschmelzpunkt.

5,5-Diphenyl-2,3-dimethyl-4-oxo-dihydroglyoxalin.

Die Methylierung des Stoffes $C_{16}H_{14}ON_2$ gelang leicht beim Schütteln seiner alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat. Sobald die Fällung sich nicht mehr vermehrte, wurde abgesogen und mit Wasser gewaschen. Sie war zunächst teigig und wurde beim Aufbewahren im Exsiccator fest. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde in etwa 50 % Ausbeute ein Reinprodukt erhalten, das bei 169° zu sintern begann und bei 171—172° schmolz. Lange, sechsseitige Säulen mit rechteckig angesetzter Endigung; häufig tafelförmig ausgebildet.

0,2002 g gaben 0,5661 CO_2 und 0,1094 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}ON_2$	Gef.
C	77,2	77,1
H	6,1	6,1

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Essigester, Benzol, Chloroform; etwas weniger in Alkohol, Aceton; wenig in Äther; sehr wenig in Petroläther; so gut wie gar nicht in Wasser.

Digitized by Google

Stellung des umsetzungsfähigen Wasserstoffes im Stoffe $C_{16}H_{14}ON_2$.

Die Stellung des umsetzungsfähigen Wasserstoffatoms im Stoffe $C_{16}H_{14}ON_2$, die mit der Stelle des bei der Methylierung eintretenden Methyls gleich ist, und die damit auch die Stelle der Doppelbindung festlegt, wurde durch *Oxydation der Methylverbindung* festgelegt.

Eine Lösung von 1 g der eben beschriebenen Methylverbindung $C_{17}H_{16}ON_2$ in 10 cm³ Eisessig wurde mit einer Lösung von 2 g Chromsäureanhydrid in 10 cm³ Wasser 2—3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit 300 cm³ Wasser gefällt, und die, meist klebrige Ausscheidung aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 0,6 g *5,5-Diphenyl-3-methylhydantoin*, das am Schmelz- und Mischschmelzpunkte und an der Krystallform erkannt wurde.

Hieraus ergibt sich, daß Methyl in Stellunng 3, und die Doppelbindung zwischen den Atomen 1 und 2 steht.

5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin (Formel 8).

Es gelang nicht, das Diphenyl-2-methyl-4-oxo-dihydroglyoxalin in essigsauerer, mit etwas Salzsäure versetzter Lösung durch Zinkstaub zur Tetrahydroglyoxalinverbindung zu reduzieren. Dagegen gelang die Anlagerung zweier Wasserstoffe mit Natriumamalgam; allerdings nur bei sorgfältiger Einhaltung besonderer Bedingungen, worauf ausdrücklich aufmerksam gemacht sei; andernfalls waren Mißerfolge unausbleiblich. Später wurde gefunden, daß bequemer mit Natrium in alkoholischer Lösung reduziert wird.

a) *Mit Natriumamalgam.* Eine *kochend heiße* Lösung von 1 g Diphenyl-2-methyl-4-oxo-dihydroglyoxalin in 100 cm³ etwa 2prozentiger Natronlauge wurde in einer mit einem Tuche umwickelten Stöpselflasche mit 60 g Natriumamalgam andauernd stark geschüttelt. Nach Verbrauch des Natriumamalgams wurde die Ausscheidung, die zunächst flockig war, dann sich aber zu kry-

Digitized by Google

stallinischen Wärzchen vereinigte, abgesogen. Das Rohprodukt wog etwa 0,5 g. Die Ausbeute sank wesentlich, wenn die Temperatur bei der Reduktion nicht hoch genug gehalten wurde. Aus dem Filtrate konnte eine beträchtliche Menge Ausgangsmaterial durch Ansäuern mit Kohlensäure wieder gefällt werden. Das Reduktionsprodukt wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert.

b) *Mit Natrium in alkoholischer Lösung.* Eine unter Rückfluß siedende Lösung von 5 g Diphenyl-2-methyl-4-oxo-dihydroglyoxalin in 150 cm^3 wasserfreiem Alkohol wurde mit 8—10 g Natrium versetzt. Nach Verbrauch des Natriums wurde abgekühlt und mit 500 cm^3 Wasser verdünnt. Dabei schied sich ein flockiger Niederschlag ab, der fast rein war. Ausbeute 4,7 g. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte prismatische Tafeln von rhombischem oder sechsseitigem Umrisse. Schmelzp. 180—181° (k. Th.).

0,1694 g gaben 0,4724 CO_2 und 0,0988 H_2O.
0,1904 g „ 18,6 cm^3 Stickgas bei 17° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}ON_2$	Gef.
C	76,2	76,1
H	6,4	6,5
N	11,1	11,2

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Chloroform; etwas weniger in Alkohol, Essigester, Aceton, Benzol; kaum in Wasser; und noch weniger in Petroläther. Er hat keine sauere Natur mehr, da seine beiden NH je nur einseitig mit einer aktivierenden Gruppe [CO oder $(C_6H_5)_2C$] benachbart sind, was nicht ausreicht, während auf der anderen Seite das nicht aktivierende $CH.CH_3$ steht. Der Vergleich mit dem die Doppelbindung Δ-1,2 besitzenden Ausgangsmateriale ist interessant. Anderseits vermag unser Tetrahydroglyoxalin Säuren anzulagern, wie es auch sein niedrigeres Homologes, das Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin[1]) tut; die basische Natur scheint etwas schwächer als bei den Dihydroglyoxalinen zu sein.

[1]) H. Biltz u. K. Seydel, diese Annalen **391**, 218—220 (1912).

Digitized by Google

Perchlorat. 0,5 g löste sich in etwa 40 cm³ heißer, 30 prozentiger Überchlorsäure. Beim Erkalten kamen 0,4 g glänzende Blättchen von rhombischem oder sechsseitigem Umrisse. Schmelzp. 235° (k. Th.) unter Zersetzung.

0,1051 g gaben 0,0105 Cl.

	Ber. für $C_{16}H_{16}ON_2$, $HClO_4$	Gef.
Cl	10,1	10,0

Das Salz löste sich reichlich in Alkohol, Aceton; mäßig in Essigester, Chloroform, Benzol; kaum in Wasser, Äther.

Oxydation zu 5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-dihydroglyoxalin. Eine Mischung von 1 g der Tetrahydroglyoxalinverbindung und 80 cm³ n-Natronlauge wurde bei 70—80° mit einer gleich warmen Lösung von 0,4 g Kaliumpermanganat in 80 cm³ Wasser versetzt. Die Oxydation erfolgte in wenigen Minuten. Eine etwa bleibende Grünfärbung wurde durch einige Tropfen Alkohol beseitigt. Die abgekühlte Masse wurde filtriert, und das Filtrat mit Kohlensäure neutralisiert. Dabei schieden sich 0,8 g Dihydroglyoxalin-Verbindung ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol an der Krystallform, dem Schmelz- und Mischschmelzpunkte erkannt wurde.

5,5-Diphenyl-1,3-diacethyl-2-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin (Formel 10).

Beim Acetylieren der Tetrahydroglyoxalinverbindung wurden von den zwei NH zwei Acetyle aufgenommen. Eine Lösung von 0,5 g in 5 cm³ Essigsäureanhydrid wurde unter Rückfluß 1 Stunde gekocht und dann auf die Hälfte eingeengt. Beim Erkalten und Stehenlassen im Vakuumexsiccator kamen 0,4 g. Durch Umkrystallisieren aus Essigester wurde gereinigt; oder aus Alkohol, wobei gestreckte Prismen mit dachförmigem Ende kamen. Schmelzp. 195° (k. Th.).

0,1152 g gaben 8,8 cm³ Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{20}O_3N_2$	Gef.
N	8,3	8,7

Digitized by Google

Verseifung. Eine Lösung von 0,3 g in 20 cm³ Alkohol und 20 cm³ 2n-Natronlauge wurde ½ Stunde gekocht. Dann wurde bis zur Entfernung des Alkohols in einer Abdampfschale eingeengt. Es schieden sich 0,2 g 5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin ab, das nach Krystallisation aus Alkohol bei 180—181° (k. Th.) schmolz. Ebenso lag der Mischschmelzpunkt.

Diese glatte Verseifung spricht dafür, daß unser oben behandelter Stoff $C_{17}H_{16}O_2N_2$ nicht als Monoformylverbindung aufgefaßt werden darf; denn, wäre er das, so müßte er bei Verseifung sein Formyl leicht verlieren.

Die durch die Acetylierung nachgewiesene Existenz zweier NH im Diphenyl-2-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxaline beweist, daß das Methyl nicht an einem Stickstoff, sondern an einem Kohlenstoffe stehen muß. Einen weiteren Beleg dafür lieferte die im folgenden beschriebene Oxydation.

5,5-Diphenyl-4-oxo-$\Delta^{1,2}$-dihydroglyoxalin-2-carbonsäure (Formel 6).

Eine Lösung von 0,5 g 5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-dihydroglyoxalin in 20 cm³ verdünnter Natronlauge wurde bei Zimmertemperatur mit einer konz. Lösung von 1 g Kaliumpermanganat 7 Tage unter gelegentlichem Umschutteln stehen gelassen. Sie schied langsam Mangandioxyd ab und färbte sich grün. Schließlich wurde durch Zugabe von einigen Tropfen Alkohol entfärbt. Beim Ansäuern des Filtrates mit Kohlensäure kam nur eine Trübung; dagegen eine reichliche Fällung farbloser, glänzender Krystallnädelchen, als das Filtrat, das von dieser Trübung abfiltriert war, mit Salzsäure angesäuert wurde. Ausbeute 0,5 g. Da es nicht gelang, die neue Säure unzersetzt umzukrystallisieren, wurde sie durch Aufnehmen in kalter, verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Zersetzungsp. 65 bis 66° etwa.

Digitized by Google

0,1859 g gaben 0,4338 CO_2 und 0,0847 H_2O.
0,1895 g „ 15,4 cm³ Stickgas bei 19° und 772 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_3N_2$, H_2O	Gef.
C	64,4	63,7
H	4,7	5,1
N	9,4	9,5

Überführung in 5,5-Diphenyl-4-oxo-$\Delta^{1,2}$-dihydroglyoxalin. Beim Erwärmen von 0,5 g der oben beschriebenen Säure in einem, in ein Wasserbad tauchenden Probierglase entwich deutlich Wasser und Kohlendioxyd, welch letzteres mit Kalkwasser nachgewiesen wurde. Der Rückstand wurde aus Essigester umkrystallisiert, wobei die bekannten Kryställchen des Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalins[1]) kamen. Schmelzp. 166—167°; ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate.

Über ein beim Acetylieren von 5,5-Diphenyl-4-oxo-$\Delta^{1,2}$-dihydroglyoxalin erhaltenes Nebenprodukt $C_{19}H_{18}O_4N_2$.

Wie früher beschrieben wurde[2]), entstand beim Acetylieren von Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin neben der 3-Monoacetylverbindung ein bei 224—225° unter Zersetzung schmelzender Stoff. Da er zu den hier behandelten Verbindungen in naher Beziehung steht, sei das Untersuchungsmaterial, soweit es vorliegt, kurz wiedergegeben.

Über die Bereitung ist an der angeführten Stelle das Nötige gesagt. Aus 4 g Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin wurden etwa 2 g erhalten. Das mit wasserfreiem Äther gewaschene Rohprodukt wurde aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert, wobei Prismen von der Form eines Sargdeckels kamen.

0,1989 g gaben 0,4914 CO_2 und 0,0957 H_2O.
0,2008 g „ 14,5 cm³ Stickgas bei 22° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{18}O_4N_2$	Gef.
C	67,4	67,4
H	5,4	5,4
N	8,3	8,2

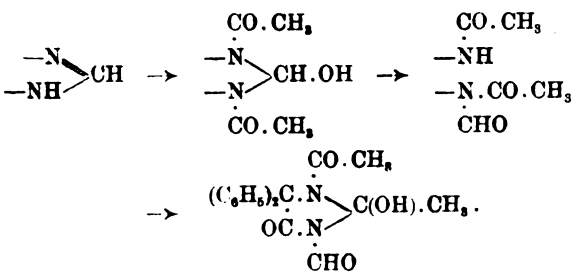
[1]) H. Biltz u. K. Seydel, diese Annalen **391**, 221 (1912).
[2]) H. Biltz u. K. Seydel, diese Annalen **391**, 225 (1912).

Digitized by Google

Der Stoff löste sich in den üblichen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht; verhältnismäßig leicht in Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Wichtig für seine Aufklärung ist die Verseifung.

Verseifung. 0,5 g wurde mit 5 cm³ Alkohol, 5 cm³ Wasser und etwas 33prozentiger Kalilauge bis zur Lösung erhitzt. Die Lösung wurde 20 Minuten im Kochen erhalten. Nach Entfernung des Alkohols durch Einengen wurde mit Wasser verdünnt und mit Kohlensäure gefällt. In fast quantitativer Ausbeute schied sich *5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-$\Delta^{1,2}$-dihydroglyoxalin* ab, das am Schmelz- und Mischschmelzpunkte und dem Zersetzungspunkte seines salzsauren Salzes 280° (k. Th.) sicher erkannt wurde.

Hieraus folgt, daß bei der Bildung des Stoffes $C_{19}H_{18}O_4N_2$ Aufspaltung des Ringes stattgefunden hat, und daß ein neuer Ring unter Mitwirkung des einen eingetretenen Acetyls gebildet ist. Eine recht wahrscheinliche Umsetzungsfolge, bei der je nur der in Betracht kommende Anteil des Glyoxalinringes angeführt ist, ist die folgende:



Hiernach läge ein *5,5-Diphenyl-1-acetyl-2-oxy-2-methyl-3-formyl-tetrahydroglyoxalin* vor. Die als erstes Stadium angenommene Anlagerung von Essigsäure[1]) erklärt das Entstehen eines Formyls, das im Endprodukte seiner

[1]) Daß die Doppelbindung des 5,5-Diphenyl-4-oxo-$\Delta^{1,2}$-dihydroglyoxalins zu Anlagerungen befähigt ist, wurde früher [diese Annalen 391, 228—230 (1912)] gezeigt.

Digitized by Google

leichten Verseifbarkeit wegen angenommen werden muß. Bei dieser Verseifung wird das Formyl abhydrolysiert, und gleichzeitig Essigsäure abgespalten. Mit dieser Möglichkeit einer Abspaltung von Essigsäure oder Ameisensäure hängt jedenfalls auch die Zersetzung zusammen, die der Stoff bei höherer Temperatur aufweist. Sie wurde von uns noch nicht näher untersucht.

Gestützt wird diese Erklärung durch einen Versuch, bei dem eine Lösung von 5,5-Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin in *Eisessig* gekocht wurde. Dann wurde zur Trockne gedampft, und der Rückstand mit Kalilauge verseift. Auch dabei entstand *5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-dihydroglyoxalin.* Unter den Versuchsbedingungen lagert sich nachgewiesenermaßen zunächst Essigsäure an die Doppelbindung an.[1]) Die weiterhin erfolgenden Umsetzungen können dann zu einem *5,5-Diphenyl-2-oxy-2-methyl-3-formyl-glyoxalin* führen.

III. Über die Einwirkung von Ameisensäure auf 5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin.

Es war interessant, festzustellen, ob unser Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin sich gegen Ameisensäure ebenso verhält wie gegen Essigsäureanhydrid, oder ob hier eine einfache Formylierung erfolgt. Der Versuch lehrte, daß jedenfalls ersteres statthat.

5,5-Diphenyl-1-methyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin (Formel 12).

Eine Lösung von 10 g 5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin in 100 cm^3 konz. Ameisensäure wurde 3 bis 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde auf die Hälfte eingekocht und in einem Becherglase im Vakuumexsiccator auskrystallisieren gelassen. Der Krystallbrei wurde am nächsten Tage abgesogen und mit Essigester gewaschen. Aus Alkohol krystallisierten

[1]) H. Biltz u. K. Seydel, diese Annalen **391**, 230 (1912).

Digitized by Google

glänzende Blättchen von sechsseitigem Umrisse. Ausbeute 10 g. Schmelzp. 260° (k. Th.).

0,1369 g gaben 0,3604 CO_2 und 0,0668 H_2O.
0,1476 g „ 14,0 cm³ Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_2N_2$	Gef.
C	72,2	71,8
H	5,3	5,5
N	10,5	10,8

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Eisessig, Chloroform; reichlich in Essigester; etwas weniger in Alkohol, Aceton; wenig in Benzol; sehr wenig in Wasser (Löslichkeit etwa 0,2 bei Siedehitze); kaum in Äther, Petroläther. In warmer 2 n-Natronlauge löste er sich reichlich, aber nicht ganz so leicht als das Acetylierungsprodukt $C_{17}H_{16}O_2N_2$; er konnte durch Kohlensäure wieder gefällt werden. Von Mineralsäuren wurde es etwas leichter als $C_{17}H_{16}O_2N_2$ aufgenommen; aus konz. Salpetersäure konnte es unverändert umkrystallisiert werden.

Die Analyse zeigte, daß nur 1 Formyl eingetreten ist; eine nochmalige Behandlung mit Ameisensäure vermochte nicht, ein zweites Formyl in die Verbindung einzuführen.

Das eine Formyl sitzt bemerkenswert fest. Es konnte weder beim Erwärmen mit Natronlauge noch beim Verschmelzen mit schwach befeuchtetem Kali, noch mit warmer konz. Salpetersäure herausgenommen werden; auch nicht unter dem reduzierenden Einflusse von Natriumamalgam. Dagegen gelang seine Abspaltung mit Jodwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure.

Verseifung zu 5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin. Eine Lösung von 1 g in 4 cm³ starker Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,7) wurde während $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß in schwachem Sieden erhalten. Dann wurde mit 2 n-Natronlauge alkalisch gemacht, wobei ein weißer Niederschlag auftrat, und noch 5 Minuten erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abgesogen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,7 g Diphenyl-4-oxo-tetra-

Digitized by Google

hydroglyoxalin. Schmelzp. 185—186° (k. Th.). Ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate. Auch die Löslichkeit, die Krystallform und die basische Eigenschaft beider waren gleich. Aus dem alkalischen Filtrate konnte mit Kohlensäure noch etwa 0,1 g Ausgangsmaterial gefällt werden.

Bei diesem Versuche wirkte die Jodwasserstoffsäure nur als Verseifungsmittel. Daß eine Reduktionswirkung nicht statthat, zeigte sich daran, daß rauchende, wäßrige *Bromwasserstoffsäure* genau ebenso wirkt. Auch die Ausbeute war dieselbe. Bei einem solchen Versuche wurde die entstandene Ameisensäure nachgewiesen. Das alkalische Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit etwa 20 cm^3 verdünnter Schwefelsäure destilliert. Das Destillat war sauer und zeigte die für Ameisensäure charakteristische Reduktionswirkung gegen Merurichloridlösung; das abgeschiedene Mercurochlorid wurde mit Ammoniak schwarz. Es liegt also eine Verseifung vor, die nach der Gleichung

$$C_{16}H_{14}O_2N_2 + H_2O = C_{15}H_{14}ON_2 + HCOOH$$

verläuft.

Oxydation zu 5,5-Diphenylhydantoin. Eine Lösung von 1 g in etwa 50 cm^3 n-Natronlauge wurde bei 70 bis 80° mit einer gleich warmen Lösung von 1,2 g Kaliumpermanganat (= 3 Atomen Sauerstoff) versetzt. Sofort schied sich Mangandioxydhydrat ab, und die Lösung wurde grün. Nach Entfärbung mit einigen Tropfen Alkohol wurde filtriert, und das Filtrat mit Kohlensäure angesäuert. Dabei schieden sich 0,8 g Diphenylhydantoin ab. Prismen. Nach Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt bei 286—287° (k. Th.). Ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate. Die Oxydation verläuft nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{14}O_2N_2 + 3O = C_{15}H_{12}O_2N_2 + CO_2 + H_2O.$$

Wurde zur Oxydation 0,8 g Kaliumpermanganat, d. h. die 2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge genommen, so entstand ein Gemisch von Diphenylhydantoin

Digitized by Google

und dem Ausgangsmateriale, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chloroform getrennt werden konnten.

5,5-Diphenyl-1-methyl-3-acetyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin.

Eine Lösung von 2 g Diphenyl-1-methyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin in 20 cm³ Essigsäureanhydrid wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann stark eingeengt und im Exsiccator neben schwach befeuchtetem Kaliumhydroxyd stehen gelassen. Der Krystallbrei wurde abgesogen und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 2,2 g. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte gestreckte, prismatische Tafeln mit dachförmigen Enden. Schmelzp. 127° (k. Th.).

0,1014 g gaben 0,2596 CO_2 und 0,0490 H_2O.
0,1090 g „ 9,2 cm³ Stickgas bei 21° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_3N_2$	Gef.
C	70,1	69,8
H	5,2	5,4
N	9,1	9,5

Verseifung. Bei der Verseifung wurde nur das Acetyl abgegeben. 0,3 g wurde mit etwas Alkohol befeuchtet und mit 4 cm³ n-Natronlauge erhitzt. Die Lösung wurde $^1/_4$ Stunde gekocht. Dann wurde abgekühlt und mit Kohlendioxyd gefällt. Dabei schied sich 0,2 g Diphenyl-1-methyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin ab, das an seinen Eigenschaften sicher erkannt wurde.

5,5-Diphenyl-1-methyl-3-benzoyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin.

Eine Lösung von 1 g Diphenyl-1-methyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin in 60 cm³ starker Natronlauge wurde mit 7 cm³ Benzoylchlorid unter gelegentlichem Kühlen mit Wasser tüchtig geschüttelt. Nach $^1/_4$ Stunde wurde die teigige Ausscheidung abgesogen. Aus Essigester krystallisierten Prismen mit gerade angesetzter Endigung. Ausbeute 1,2 g. Schmelzp. 176° (k. Th.).

Digitized by Google

0,1712 g gaben 12,0 cm³ Stickgas bei 19° u. 752 mm Druck.
0,1658 g „ 11,3 cm³ „ „ 18° u. 754 mm „ .

	Ber. für $C_{23}H_{18}O_2N_2$	Gef.
N	7,6	8,0 7,8

Der Stoff löste sich reichlich in Chloroform, Essigester, Benzol; etwas weniger in Alkohol; kaum in Wasser, Äther, Petroläther.

Verseifung. 0,5 g wurde mit 10 cm³ Alkohol und reichlich starker Kalilauge $^1/_2$ Stunde gekocht. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Kohlendioxyd neutralisiert. Dabei schied sich 0,3 g Diphenyl-1-methyl-4-oxo-1′,2-oxido-tetrahydroglyoxalin ab und wurde nach dem Umkrystallisieren an seinen Eigenschaften erkannt.

Mit *Phenylisocyanat* das Diphenyl-1-methyl-4-oxo-1′,2-oxido-tetrahydroglyoxalin umzusetzen gelang trotz mancher Versuche, die zum Teile zeitlich stark ausgedehnt wurden, nicht.

5,5-Diphenyl-1,2-dimethyl-4-oxo-1′,2-oxido-tetrahydroglyoxalin.

Eine Lösung von 5 g 5,5-Diphenyl-1-methyl-4-oxo-1′,2-oxido-tetrahydroglyoxalin in 50 cm³ 2n-Natronlauge wurde nach Zugabe von 10 cm³ konz. Natronlauge mit 16 cm³ Dimethylsufat $^1/_4$ Stunde bei Zimmertemperatur geschüttelt; bei auftretender Erwärmung wurde mit Wasser gekühlt. Die zunächst zähe und klebrige Abscheidung erstarrte nach dem Absaugen langsam. Ausbeute 5 g. Aus verdünntem Alkohol kamen 4,6 g prismatische, rechteckige Täfelchen. Schmelzp. 146° (k. Th.).

0,1130 g gaben 0,3012 CO_2 und 0,0612 H_2O.
0,1382 g „ 12,6 cm³ Stickgas bei 19° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2N_2$	Gef.
C	72,8	72,7
H	5,8	6,1
N	10,0	10,4

Digitized by Google

Der Stoff löste sich reichlich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol; wenig in Petroläther; kaum in Äther, Wasser.

Stellung des umsetzungsfähigen Wasserstoffatoms in der Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$.

In der eben beschriebenen Methylverbindung wurde durch Oxydation zu 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin und durch Verseifung zu 5,5-Diphenyl-3-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin die Stellung des Methyls und somit auch die Stellung des umsetzungsfähigen Wasserstoffatoms in der Oxidoverbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$ als in 3 nachgewiesen. Daraus ergibt sich, daß das bei ihrer Bildung entstandene, an Sauerstoff ätherartig gebundene Methylkohlenstoffatom in Stellung 1 steht.

1. *Oxydation mit Kaliumpermanganat.* Ein Gemisch von 0,5 g 5,5-Diphenyl-1,3-dimethyl-4-oxo-1′,2-oxidotetrahydroglyoxalin in 40 cm³ 2 n-Natronlauge wurde mit einer Lösung von 0,6 g Kaliumpermanganat gelinde erwärmt. Aus dem Filtrate vom Mangandioxydhydrate schied sich beim Ansäuern 0,1 g feiner Niederschlag ab, der sich nach dem Umkrystallisieren durch den Schmelzpunkt 216—217° (k. Th.), den Mischschmelzpunkt und seine sonstigen Eigenschaften als *5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin* erwies. Bessere Ausbeute gab die Oxydation mit Chromsäure.

2. *Oxydation mit Chromsäure.* Eine Lösung von 1 g Methylierungsprodukt $C_{17}H_{16}O_2N_2$ in 10 cm³ Eisessig wurde mit einer Lösung von 2 g Chromsäureanhydrid in 5 cm³ Wasser 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Die bräunlich-grüne Lösung wurde nach Abkühlen mit 300 cm³ Wasser versetzt, wobei sich ein zunächst teigiger Niederschlag absetzte. Er erstarrte langsam nach dem Absaugen. Ausbeute 1 g. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte 0,8 g *5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin*, das wie üblich erkannt wurde.

3. *Verseifung mit Bromwasserstoff.* Ein Gemisch von

Digitized by Google

3 g 5,5-Diphenyl-1,3-dimethyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin in 10 cm³ wäßriger, rauchender Bromwasserstoffsäure wurde 1 Stunde im Kochen erhalten. Beim Versetzen der Lösung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion schied sich ein Niederschlag ab, der nach dem Abkühlen abgesogen wurde. Ausbeute 2,8 g. Aus verdünntem Alkohol kamen unter Aufarbeitung der Mutterlauge 2,2 g längere oder kürzere, prismatische Tafeln von sechsseitigem Umrisse. Schmelzp. 90° (k. Th.). Die Analyse zeigte, daß das noch nicht bekannte *5,5-Diphenyl-3-methyl-tetrahydro-glyoxalin* (Formel 13) vorlag.

0,1192 g gaben 0,3324 CO_2 und 0,0720 H_2O.
0,1411 g „ 13,8 cm³ Stickgas bei 18° und 767 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}ON_2$	Gef.
C	76,2	76,1
H	6,4	6,8
N	11,1	11,4

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Eisessig, Chloroform, Aceton; reichlich in Alkohol, Essigester, Benzol; kaum in Wasser, Äther, Petroläther. Laugen nahmen ihn, wie gezeigt, nicht auf. Dagegen zeigte er basische Natur, ebenso wie das methylärmere Homologe, das 5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin. Von der Reindarstellung solcher Salze mit Mineralsäuren wurde abgesehen.

Damit das Entstehen des Diphenyl-3-methyl-tetrahydroglyoxalins aus der Oxidoverbindung für die Stellung des Methyls einen bindenden Schluß ermöglicht, mußte es auf andere Weise, durch die die Stellung des Methyls in ihm sichergestellt wird, bereitet werden. Das ist im Abschnitte V beschrieben.

IV. Über die Einwirkung von Ameisensäure auf 5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin.

5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin wirkt, wie im Abschnitte II gezeigt wurde, mit Essigsäureanhydrid normal: es entsteht eine Diacetylverbin-

Digitized by Google

dung, die mit Laugen leicht zum Ausgangsstoffe zurückverseift werden konnte. Im folgenden ist seine Umsetzung mit Ameisensäure beschrieben, die nicht normal verläuft, sondern wie die Formylierung und Acetylierung des Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalins zu einem cyclischen Oxyde führt.

5,5-Diphenyl-1-äthyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin (Formel 11).

Eine Lösung von 1 g 5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin in 10 cm³ konzentrierter Ameisensäure wurde $1^1/_2$—2 Stunden unter Rückfluß gekocht und dann auf die Hälfte eingeengt. Die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Feine Nädelchen. Schmelzp. 256° (k. Th.).

0,1152 g gaben 10,1 cm³ Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	10,0	10,0

Der Stoff löste sich reichlich in Alkohol, Essigester: etwas weniger in Aceton, Chloroform; kaum in Wasser, Äther, Benzol. Er löste sich in warmer Natronlauge, wobei jedenfalls unter Ersatz des in 3 stehenden Wasserstoffatoms Salzbildung erfolgte. Durch alkalische Verseifungsmittel konnte der eingetretene Ameisensäurerest nicht abgespalten werden; auch nicht unter energischen Bedingungen, ebensowenig wie der Essigsäurerest aus dem im Abschnitte I beschriebenen Stoffe $C_{17}H_{16}O_2N_2$ oder Ameisensäure aus dem Stoffe $C_{16}H_{14}O_2N_2$. So nicht bei mehrstündigem Kochen einer Lösung in wäßrig alkoholischer Natronlauge oder beim Verschmelzen mit Kali.

In Stellung 3 ein Formyl durch erneutes Kochen mit Ameisensäure einzuführen, gelang nicht.

Oxydation zu 5,5-Diphenyl-hydantoin. Eine Lösung von 1 g in 10 cm³ Eisessig wurde nach Zugabe einer Lösung von 2 g Chromsäureanhydrid in 10 cm³ Wasser 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wurde mit 400 cm³ Wasser gefällt, und der Niederschlag

Digitized by Google

abgesogen. Ausbeute 0,6 g. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 286° (k. Th.); ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate.

Spaltung mit Bromwasserstoff. Die durch das Ausbleiben einer Verseifung mit alkalischen Verseifungsmitteln begründete Vermutung, daß der Stoff ein cyclisches Oxyd darstellt, wurde bestätigt durch die Spaltung mit Bromwasserstoffsäure, bei der *5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin* erhalten wurde; also das niedere Homologe des Ausgangsmaterials. Das in 2 stehende Methyl des Ausgangsmaterials war entfernt, was durch Bromwasserstoff allein nicht möglich gewesen wäre, wenn es im Formylierungsprodukte noch in 2 seinen Platz gehabt hätte.

Eine Lösung von Diphenyl-1-äthyl-4-oxo-1',2-oxidotetrahydroglyoxalin in 5 cm^3 wäßriger, rauchender Bromwasserstoffsäure wurde 1 Stunde in schwachem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Natronlauge übersättigt, und der dabei entstandene Niederschlag nach einiger Zeit abgesogen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,5 g. Der Stoff löste sich in Säuren und wurde am Schmelz- und Mischschmelzpunkte und der Krystallform als 5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin erkannt.

V. Konstitution des 5,5-Diphenyl-3-methyl-4-oxo-$\Delta^{1,2}$-dihydroglyoxalins und des 5,5-Diphenyl-3-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalins.

Die Konstitution des 5,5-Diphenyl-3-methyl-4-oxodihydroglyoxalins und damit auch der Nachweis der Stellung der Doppelbindung im 5,5-Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin war schon früher das Objekt einer experimentellen Prüfung.[1]) Beim Kochen der Methylverbindung mit alkoholischer Kalilauge entwich Ammoniak, und ein

[1]) H. Biltz u. K. Seydel, diese Annalen **391**, 226 (1912).

Digitized by Google

Stoff wurde erhalten, der nach seiner Analyse und seinen Eigenschaften als *Diphenyl-methylamino-essigsäure* angesprochen wurde. Hiernach müßte das Methyl in 1 und die Doppelbindung in Δ-3,4 stehen.

Daraus ergeben sich aber Schwierigkeiten. In sämtlichen, in der vorliegenden Abhandluug besprochenen Stoffen steht das reaktive NH in Stellung 3, und eine Doppelbindung, soweit sie überhaupt vorhanden ist, in Δ-1,2. So auch bei dem im Abschnitte II besprochenen 5,5-Diphenyl-2-methyl-4-oxo-$\Delta^{1,2}$-dihydroglyoxalin. Dieser Stoff läßt sich aber, wie gezeigt wurde, glatt zu 5,5-Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin abbauen, das demzufolge seine Doppelbindung in Δ-1,2 und sein reaktionsfähiges NH in 3 haben müßte. Noch auf einem zweiten, und zwar vielleicht noch zuverlässigeren Wege ist eine Brücke zwischen unseren Oxidostoffen und dem Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin geschlagen worden. Das im Abschnitte III beschriebene cyclische Oxyd aus Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin und Ameisensäure war in Stellung 3 methyliert und mit Bromwasserstoff zu Diphenyl-3-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin abgebaut worden. Der gleiche Stoff, entsteht, wie im folgenden beschrieben ist, aus Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin durch Methylieren und Reduzieren. Hieraus ergibt sich derselbe Schluß für das NH in 3 und die Doppelbindung in Δ-1,2 im 5,5-Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin.

Der eine der beiden Wege zum Konstitutionsnachweise des 5,5-Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalins muß mit einer Störung behaftet und deshalb nicht zuverlässig sein. Wir glauben nicht, daß es unser neuer ist, der auf der Überführung der Verbindungen in das Diphenyl-3-methyl-hydantoin beruht. Besondere Versuche zeigten, daß Diphenyl-3-methyl-4-oxo-dihydroglyoxalin und Diphenyl-3-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin sich unmittelbar glatt zu Diphenyl-3-methyl-hydantoin oxydieren lassen und das Methyl demnach an der angegebenen Stelle besitzen.

Digitized by Google

Oxydation von 5,5-Diphenyl-3-methyl-4-oxo-dihydroglyoxalin.

Eine Lösung von 0,3 g 5,5-Diphenyl-3-methyl-4-oxo-dihydroglyoxalin in 6 cm^3 Eisessig wurde nach Zusatz einer Lösung von 1 g Chromsäureanhydrid in 5 cm^3 Wasser 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Verdünnen mit 300 cm^3 Wasser kam ein Niederschlag, der nach $^1/_2$ Stunde abgesogen wurde. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol wurde 0,2 g *Diphenyl-3-methyl-hydantoin* erhalten, das in üblicher Weise am Schmelz- und Mischschmelzpunkte und an der Krystallform erkannt wurde.

5,5-Diphenyl-3-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin (Formel 13).

5,5-Diphenyl-3-methyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin wurde durch Reduktion der Dihydroglyoxalin-Verbindung hergestellt und in gleicher Weise oxydiert. Diese Herstellung des Stoffes interessierte, weil er — wie im Abschnitt III beschrieben ist — zunächst beim Abbaue der Formylierungsverbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2$ erhalten wurde und durch seinen auffallend niedrigen Schmelzpunkt nicht völlig zuverlässig erschien. Die zweite Herstellung beseitigte alle Bedenken: beiderlei Präparate waren gleich.

Eine Lösung von 1 g *5,5-Diphenyl-3-methyl-4-oxo-dihydroglyoxalin*[1]) in 60 cm^3 2 n-Salzsäure wurde mit 1 g Zinkspänen unter Rückfluß bis zum Lösen des Zinks in gelindem Sieden erhalten. Das dauerte etwa $1^1/_2$ Stunde. Dann wurde mit so viel Natronlauge übersättigt, daß das Zink als Zinkat in Lösung ging, und der zunächst klebrige Niederschlag abgesogen. Erst nach sorgfältigem Trocknen im Exsiccator, wobei er erhärtete, gelang es, ihn aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren. Prismatische Tafeln von sechsseitigem Umrisse. Schmelzp. 90° (k. Th.); ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit dem oben beschriebenen Präparate. Ihre Gleichheit ist somit sichergestellt; und somit auch die

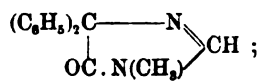
[1]) H. Biltz u. K. Seydel, diese Annalen **391**, 226 (1912).

Digitized by Google

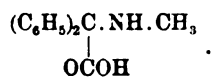
Stellung des Methyls in beiden. Der Sicherheit halber wurde eine Probe mit Chromsäure oxydiert, wobei — wie erwartet — Diphenyl-3-methyl-hydantoin erhalten wurde.

Oxydation. Eine Lösung von 0,7 g in 10 cm³ Eisessig wurde mit einer Lösung von 1,4 g Chromsäureanhydrid in 5 cm³ Wasser 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der beim Verdünnen mit 400 cm³ Wasser sich ausscheidende Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,5 g. Nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt und nach der Krystallform lag *5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin* vor.

An der Konstitution unserer Stoffe ist somit nicht zu zweifeln. Aber offen ist noch die Frage, wie sich die früheren Ergebnisse bei der Konstitutionsbestimmung, die dem 5,5-Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin eine Stellung der Doppelbindung in Δ-3,4 zuweisen, erklären. Experimentell sind die damaligen Befunde zuverlässig, wovon wir uns in neuerer Zeit durch Wiederholung der Versuche überzeugten. Die Möglichkeit einer Umlagerungsreaktion, die zu Diphenylmethylaminoessigsäure führt, ist — wie ein Nebeneinanderschreiben der Formeln zeigt — nicht zu erkennen:



Diphenyl-3-methyl-4-oxo-dihydroglyoxalin.



Diphenyl-methylamino-essigsäure.

Möglich wäre es schließlich, daß der Stoff, den wir damals in Analogie zur entsprechend entstehenden Diphenylaminoessigsäure als Diphenyl-methylaminoessigsäure auffaßten, eine andere Zusammensetzung hat. Deshalb war es erwünscht, ihn auf zuverlässige Weise zum Vergleiche aufzubauen. Das ist uns bisher nicht geglückt. Doch wurden bei unseren Versuchen einige Beobachtungen gemacht, die kurz mitgeteilt seien. Wir wollten von Benzilsäure oder Diphenylessigsäure ausgehen, daraus

Digitized by Google

Diphenylchloressigsäure oder Diphenylbromessigsäure herstellen und diese mit Methylamin umsetzen. Die Versuche, Benzilsäure mit Halogenphosphor umzusetzen führten zu wenig angenehmen Produkten. Deshalb wurde zunächst Diphenylessigsäure hergestetlt.

Diphenylessigsäure. Sie sollte nach Tschitschibabin[1]) aus Benzilsäure durch Aufkochen mit einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig bereitet werden. Wir erhielten dabei Präparate, die nicht völlig frei von Benzilsäure waren und demgemäß mit konzentrierter Schwefelsäure die charakteristische Rötung zeigten. Zuverlässige Präparate erhielten wir erst, als wir länger erhitzten[2]), z. B. eine Lösung von 10 g Benzilsäure in 50 cm³ gesättigter Jodwasserstoff–Eisessiglösung 1 Stunde unter Rückfluß kochten. Die durch Jod tief dunkelbraune Lösung wurde mit einigen Tropfen Wasser versetzt und mit etwas Phosphoniumjodid aufgehellt. Dann wurde noch $^1/_2$ Stunde gekocht und dies wiederholt, falls sich noch Jod abscheiden sollte. Dann wurde in 350 cm³ Wasser, das etwas Natriumhydrosulfit enthielt, gegossen und der flockige Niederschlag abgesogen. Ausbeute 9 g. So hergestellte Präparate gaben mit konzentrierter Schwefelsäure keine Rötung mehr, waren somit von Benzilsäure frei.

Diphenyl-bromessigsäure. Nach Symons und Zincke[3]) wird Diphenylessigsäure durch gasförmiges Brom bromiert. Uns schien es einfacher, flüssiges Brom zu verwenden.

Je 3 g Diphenylessigsäure wurden in weiten Probiergläsern im Ölbade bei 150° geschmolzen, und je 5 g Brom langsam eingetropft. Die Schmelze färbte sich unter Aufschäumen dunkler. Beim Abkühlen entstand

[1]) A. E. Tschitschibabin, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 442 (1911).

[2]) Auch die ältere Vorschrift [F. J. Zinsser, Ber. d. d. chem Ges. **24**, 3556 (1891)], bei der wäßrige Jodwasserstoffsäure benutzt wird, schreibt ein längeres Erhitzen vor.

[3]) R. Symons u. Th. Zincke, diese Annalen **171**, 131 (1874).

Digitized by Google

eine amorphe Masse, die nicht zu reinigen war. Daß Diphenylbromessigsäure gebildet war, wurde durch Kuppelung mit Harnstoff erwiesen.

Diphenylhydantoin. Etwa 2 g Diphenylbromessigsäure wurde mit 3 g Harnstoff verrieben. Das Gemisch wurde $^1/_2$ Stunde auf 150—170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 20 cm³ warmer n-Natronlauge aufgenommen und filtriert. Beim Sättigen des Filtrates mit Kohlensäure schied sich 0,5 g *Diphenylhydantoin* ab, das nach Umkrystallisieren am Schmelz- und Mischschmelzpunkte und an der Krystallform erkannt wurde. Aus dem Filtrate schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure noch 0,6 g *Benzilsäure* ab. Diese Synthese beweist erneut die Stellung der beiden Phenyle an *einem* Kohlenstoffatome des Diphenylhydantoins.

Versuche zur Herstellung von Diphenyl-methylaminoessigsäure. Leider waren alle Versuche, das Brom der Diphenyl-bromessigsäure mit Ammoniak oder Methylamin auszutauschen, vergeblich. Wir ließen konzentrierte Ammoniaklösung oder gasförmiges Ammoniak oder trockenes Ammoniumcarbonat einwirken. Stets konnte bei der Aufarbeitung nichts anderes als Benzilsäure erhalten werden. Da das Brom also sehr leicht durch Hydroxyl ersetzt wird, machten wir auch einige Versuche mit *Diphenylchloressigsäure*, die nach der schönen Vorschrift von Bistrzycki und Herbst[1]) leicht erhalten wurde. Auch dabei hatten wir keinen Erfolg.

Die Synthese von Diphenyl-methylaminoessigsäure soll auf anderem Wege versucht werden.

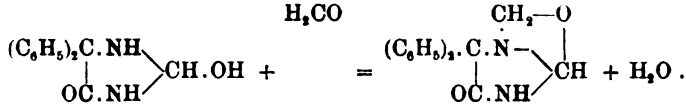
VI. Versuche zu einer neuen Gewinnung der Oxidostoffe, nach Versuchen von Herrn Dr. *Walther Schmidt.*

Zur Erhärtung der von uns gewählten Formel der Oxidostoffe wäre ihre Gewinnung auf einem Wege erwünscht gewesen, bei dem das das Sauerstoffatom ent-

[1]) A. Bistrzycki u. C. Herbst, Ber. d. d. chem. Ges. 36 145 (1903).

Digitized by Google

haltende Ringsystem an das fertige Glyoxalinsystem geschweißt wird. Eine Möglichkeit schien die Einwirkung von *Formaldehyd* auf *5,5-Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin*[1]) zu bieten, bei der das im Abschnitte III beschriebene 5,5-Diphenyl-1-methyl-4-oxo-1',2-oxido-tetrahydroglyoxalin hätte entstehen können,



Unsere Versuche führten nicht zum Ziele. Deshalb seien sie nur kurz angegeben.

Eine Lösung von 0,5 g Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin in 5 cm³ Formol lieferte beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine amorphe Masse, die bei etwa 100° unter starkem Aufschäumen schmolz. Wahrscheinlich liegen Oxymethylenverbindungen vor; wenigstens konnte das Produkt durch oftmaliges Abrauchen mit Wasser auf dem Wasserbade in das Ausgangsmaterial verwandelt werden. Wurde das amorphe Umsetzungsprodukt in Essigsäureanhydrid aufgenommen, die Lösung 1 Stunde gekocht und dann eingedampft, so entstand ein amorphes Produkt. Auch durch Erhitzen auf 130—135° konnte das amorphe Umsetzungsprodukt nicht in den Oxidostoff übergeführt werden.

Bei weiteren Versuchen wurde 0,5 g Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin mit 20 cm³ Formalin im Rohre erhitzt. Wurden Temperaturen bis 170° angewandt, so krystallisierte das Ausgangsmaterial aus der Lösung beim Abkühlen und Anreiben der Gefäßwandung wieder aus. Wurde über 170° erhitzt, so erfolgte Zersetzung.

Bei einigen Versuchen wurde *Methylendiäthyläther* $CH_2(OC_2H_5)_2$ statt Formaldehyd benutzt. Umsetzung blieb aus, als 0,25 g in 5 cm³ Methylendiäthyläther auf dem Wasserbade zu einer annähernd gesättigten Lösung gelöst, und die Lösung zur Trockne gedampft wurde.

[1]) H. Biltz u. K. Seydel, diese Annalen **391**, 228 (1912).

Digitized by Google

Ebenso als die Lösung $3^1/_2$ Stunden unter Rückfluß gekocht wurde.

Schließlich wurde Formaldehydgas, das durch Erhitzen von Trioxymethylen bereitet war, in eine wäßrige Lösung von Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin geleitet. Die Lösung hinterließ wie bei den zuerst angeführten Versuchen beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen Sirup, der durch oftmaliges Abrauchen mit Wasser in das Ausgangsmaterial zurückzuverwandeln war. Jede Einwirkung blieb aus, als bei einem entsprechenden Versuche Methylendiäthyläther als Lösungsmittel diente. Ebenso, als Formaldehydgas über 60° warmes Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin geleitet wurde.

Trotz dieser Mißerfolge möchten wir die Hoffnung nicht aufgeben, daß geeignete Bedingungen zur Erreichung des Zieles doch noch gefunden werden.

[Mitteilungen aus dem analytischen Laboratorium der Universität Stockholm.]

Beiträge zur Chemie der Terpene, Phytosterine und Harze;

von *K. Alb. Vesterberg.*

(Eingelaufen am 25. Oktober 1921.)

I. Über das Vorkommen von Amyrin;

von *K. Alb. Vesterberg.*

Im Jahre 1887 ist vom Verf. gezeigt worden, daß das Amyrin im Elemiharz ein Gemisch aus zwei einwertigen Alkoholen ist, die beide der Formel $C_{30}H_{49}OH$ entsprechen.[1])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1243 (1887).

Digitized by Google

Von anderen Forschern ist später nachgewiesen worden, daß die Amyrine im Pflanzenreich sehr verbreitet sind. So z. B. fanden Tschirch und seine Schüler Amyrin nicht nur im gewöhnlichen sog. *Manilaelemi*, sondern auch in anderen Elemiharzen[1]) aus den verschiedensten Teilen der Welt, wie Afrika (Kamerun usw.), Mauritius (aus *Canarium paniculatum*), Réunion, Ostindien, Zentral- und Südamerika (Yukatanelemi aus *Amyris elemifera*; Harz aus *Bursera gummifera* auf Guadeloupe; *Protium heptaphyllum* in Brasilien; *Protium Carana* in Venezuela).

Des weiteren ist Amyrin (frei oder als Ester) nachgewiesen in:

	Autoren:
*Euphorbia*kautschuk aus Afrika: β-Acetat . . .	Cohen
Castilloa- „ , α- und β-Acetat, α-Amyrin	Ultée
Ficus- „ , α-Acetat	„
Milchsaft aus *Ficus variegata*: β-Ester[2])	„
Guttapercha aus *Payena Leerii*: β-Acetat . . .	v. Romburgh
Bresk, guttaperchaähnlicher Stoff aus *Alstonia costulata*: α- und β-Acetat	Cohen
Milchsaft aus *Alstonia scholaris*[3]): α- und β-Acetat	Ultée

[1]) Manilaelemi stammt aus *Canarium commune*, das besonders südlich von Manila (Philippinen) zur Harzgewinnung benutzt wird. Nach Tschirch ist aber Elemi ein gemeinsamer Name für mehrere verschiedene Harze. Die wichtigsten Elemipflanzen gehören nach Tschirch zu den Burseracegattungen *Canarium* und *Protium* (zu diesem werden jetzt auch *Icica* und z. T. *Amyris* gezählt). An diese schließt sich auch die Rutaceegattung *Amyris* (P. Br.). *Canarium* ist einheimisch in den Tropenländern der alten Welt, speziell im tropischen Asien, fehlt aber im tropischen Amerika; während *Amyris*arten zu Hause sind in Zentralamerika, auf den Antillen, sowie in angrenzenden Gebieten von Texas, Florida, Columbien, Ecuador. — Zu Elemi im eigentlichen Sinne rechnet Tschirch nur solche Harze, die amyrinhaltig sind. Vgl. übrigens das große Werk von Tschirch: Die Harze und die Harzbehälter.

[2]) Früher als „Ficocerylalkohol" (-ester) bezeichnet.

[3]) Aus der *Rinde* desselben Baumes (*Ditarinde*, als Fiebermittel verwendet) haben Jobst und Hesse [diese Annalen 178, 49 (1875)] einige Stoffe (*Echicerin*, *Echitin*, *Echitëin*) dargestellt, von denen man wohl annehmen darf, daß sie wenigstens teilweise Amyrin oder Amyrinester enthalten.

Digitized by Google

	Autoren:
Balata, aus *Mimusops globosa*: β-Acetat	Cohen
Chiclegummi, aus *Achras sapota*: α- und β-Acetat usw.	Bose u. Cohen
Milchsaft aus *Asclepias syriaca*: α-Butyrat, β-Acetat	Marek, Cohen
„ „ *Tabernemontana sphaerocarpa*: α- u. β-Acetat	Ultée
Milchsaft aus *Antiaris toxicaria*: Zimtsäureester	Windaus und Welsch
Harz von *Dacryodes hexandra*: α-Amyrin? . . .	Jungfleisch und Leroux
Opopanaxharz (*Balsamodendron*)	Tschirch
Cocablätter (*Exythroxylon*): β-Palmitat und -Myristat	Hesse
Hygrophylla spinosa, Wurzel	Warden
Insektenpulver	M. Zuco
Vogelleim aus *Ilex Aquifolum*: α-Amyrin[1] . . .	Jungfleisch und Leroux
„ japanischer, aus *Ilex integra*	Divers und Kawakita

Im Kakaofett haben Matthes und Rohdich (nebst Stigmasterin, $C_{30}H_{48}O$, und Sitosterin, $C_{27}H_{45}O$) Spuren eines Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ gefunden, den sie als identisch mit *α-Amyrilen*[2]) betrachten.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß Amyrin ein gewöhnlicher Bestandteil vieler *Milchsäfte* ist, auch in solchen Fällen, wo der Hauptbestandteil Kautschuk, Guttapercha oder kautschuk- und guttaperchaähnliche Stoffe (wie in Bresk, Balata und Chiclegummi) sind.

Weiter kann gefolgert werden, daß Amyrin produzierende Pflanzen vor allem in folgenden Pflanzenfamilien zu finden sind:

Burseraceae:	in den Gattungen	*Canarium, Protium, Balsamodendron, Dacryodes.*
Rutaceae:	„ „ „	*Amyris.*
Moraceae:	„ „ „	*Castilloa, Ficus, Antiaris.*
Apocynaceae:	„ „ „	*Alstonia, Tabernaemontana.*
Asclepiadaceae:	„ „ „	*Asclepias.*
Sapotaceae:	„ „ „	*Mimusops, Achras, Payena.*

[1]) Früher von Personne als „*Ilicylalkohol*" bezeichnet.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3834 (1891); **41**, 18 (1908).

Digitized by Google

Euphorbiaceae: in den Gattungen *Euphorbia.*
Erythroxylaceae: „ „ „ *Erythrocylan.*
Aquifoliaceae: „ „ „ *Ilex*

Die Amyrine sind als *Triterpenalkohole* zu betrachten, und es ist sehr bemerkenswert, daß im Pflanzenreiche auch viele andere phytosterinartige Körper vorkommen, die gleichfalls wahrscheinlich zu den Triterpenalkoholen gehören. Wenigstens *Brein, Stigmasterin* und *Urson* enthalten C_{30}, wahrscheinlich auch das *Lupeol*, das oft zusammen mit Amyrin vorkommt. Vielleicht ist C_{30} auch enthalten in vielen anderen Phytosterinen, deren empirische Formeln noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt worden sind. Unter Substanzen, deren Untersuchung aus diesen Gesichtspunkten sehr wünschenswert ist, sind zu nennen: *Antisterin, Arnidiol, Cerin, Chironol, Euphorbon, Gentiol, Gurjuresinol, Lactucerol, Micromeritol, Oleanol, Onocerin, Paltreubin, Phasol* u. a.

Betulin (in der Außenrinde der Birke) hat nach Untersuchungen im hiesigen Laboratorium, die später mitgeteilt werden sollen, keine der bisher vorgeschlagenen Formeln, sondern $C_{30}H_{48}(OH)_2$, und steht also als zweiwertiger Alkohol den Amyrinen sehr nahe.

Ein neu entdecktes *subfossiles Harz aus Borneo*, das ich Herrn Dr. B. Palm verdanke, und das wahrscheinlich aus einer *Dipterocarpacee* stammt, scheint wesentlich aus Triterpenderivaten zu bestehen, denn es gibt, wie eine von meinem Sohne begonnene Untersuchung gezeigt hat, bei trockener Destillation in reichlicher Ausbeute ein Gemisch von Sesquiterpenen, die wahrscheinlich durch Spaltung von Triterpenderivaten entstanden sind. In Zusammenhang hiermit mag erinnert werden, daß ein anderes Dipterocarpaceeharz, *Gurjunbalsam* (Holzöl), das aus Dipterocarpus turbinatus und anderen Arten stammt, sowohl fertig gebildete Sesquiterpene enthält, wie auch Körper, Gurjuresinol u. a., die wahrscheinlich Triterpenderivate sind.

Digitized by Google

II. Trennung von α- und β-Amyrin. Darstellung von α-Amyrilen;

von *K. Alb. Vesterberg* und *S. Westerlind.*

Wie schon oben erwähnt, ist das Amyrin im Elemiharze ein Gemisch aus zwei einwertigen Alkoholen, α- und β-Amyrin, welche beide der Formel $C_{30}H_{49}OH$ entsprechen. Nachdem nunmehr (s. oben) bekannt ist, daß die Amyrine eine bedeutende Verbreitung im Pflanzenreich haben, und weil die Amyrine offenbar Derivate einer bisher wenig erforschten, aber sehr interessanten Kohlenwasserstoffgruppe sind, nämlich der *Triterpene*, $C_{30}H_{48}$ [1]), schien es sehr wünschenswert, eine bequemere Trennungsmethode der beiden Amyrine zu haben, als die sehr mühsame über die Acetate, durch welche diese Trennung zum ersten Male gelang.

Schon früh wurden Versuche angestellt, diese Trennung über die *Benzoate*, deren Löslichkeiten in Äther und in Ligroin recht verschieden sind, zu bewirken [2]); aber weil das Benzoylieren durch Erhitzung des Rohamyrins mit Benzoylchlorid nicht glatt gelang (obgleich *reines* α- oder β-Amyrin sich leicht benzoylieren lassen), wurden diese Versuche damals nicht weiter verfolgt.

Später hat Tschirch die Trennung der Amyrinbenzoate durch Auskochen mit 80 prozentigem Alkohol (durch den α-Amyrinbenzoat gelöst werden soll) ausgeführt. Aber für größere Mengen ist diese Methode nicht zweckmäßig, weil auch das α-Benzoat in Alkohol schwer löslich ist.

Erst nachdem unsere Untersuchung über diesen Gegenstand (s. unten) schon beendet war, erfuhren wir [3]),

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3834 (1891).

[2]) Vgl. K. Alb. Vesterberg, Kemiska Studier över några hartser S. 36. Upsala 1890.

[3]) Durch Ref. in Zentralbl. 1921, I, 1723; nach Monatsh. f. Chem. 41, 253 (1920).

Digitized by Google

daß etwa gleichzeitig mit uns A. Zincke, A. Friedrich und A. Rollet eine Trennungsmethode für die Amyrinbenzoate ausgearbeitet haben. Und zwar verwenden sie als Trennungsmittel fraktioniertes Krystallisieren aus Aceton und Essigester, eventuell auch aus Chloroform.

Bei unseren einschlägigen Versuchen fanden wir zuerst, daß Rohamyrin sich leicht und fast restlos bei Anwesenheit von Pyridin benzoylieren läßt, z. B. nach der Methode, deren sich Cohen bei seinen wertvollen Untersuchungen über das den Amyrinen nahestehende Lupeol[1]) bedient hat. Die Trennung der beiden Benzoate konnten wir dann mittelst Äther erreichen.

1. Darstellung von Rohamyrin aus Elemiharz.

Wir haben mit gewöhnlichem Elemiharz (schon vor dem Kriege von Kahlbaum bezogen), also wahrscheinlich mit Manilaelemi[2]) gearbeitet. Dasselbe ist folgendermaßen behandelt worden:

500 g Harz[3]) werden durch Kochen auf dem Wasserbade in etwa 600 ccm Alkohol von 85 Vol.-Proz. gelöst. Die Lösung läßt man dann in einem starkwandigen Gefäß mit weiter Öffnung 1—2 Tage stehen, wobei sie durch Auskrystallisieren des Amyrins ganz erstarrt. Nach Zerrühren wird die Masse gut abgepreßt (eventuell zentrifugiert). Die Mutterlauge, welche außer kleineren Mengen von Amyrin, Brein und Bryoidin hauptsächlich Elemiöl, Elemisäure und amorphes Harz enthält, kann natürlich auf diese Stoffe verarbeitet werden.

Der Preßkuchen wird sogleich in kleine Stückchen

---

[1]) N. H. Cohen, Over Lupeol. Inaug.-Diss. Utrecht 1906, S. 43. — Wie Cohen, haben wir mit Benzoylchlorid und Pyridin im Überschuß (2 Mol.) gearbeitet.

[2]) Vgl. Tschirch, Die Harze. 2. Aufl., S. 425.

[3]) Um das halbfeste, sehr zähe und klebrige Manilaelemi leichter abwägen und bearbeiten zu können, ist es zweckmäßig, das Aufbewahrungsgefäß im Wasserbade zu erhitzen, bis der Inhalt einigermaßen flüssig geworden ist.

Digitized by Google

gebrochen und in einem Kolben mit etwa 200 ccm Alkohol (von 80—85 Vol.-Proz.) unter Rückfluß gekocht, bis die Masse gut zergangen ist. Das Ungelöste wird dann heiß auf einem großen Saugetrichter schnell abgesaugt. Die Mutterlauge, welche außer Amyrin auch Brein und Elemisäure enthalten dürfte, kann auf diese Stoffe bearbeitet werden. Das Ungelöste, welches fast nur aus α- und β-Amyrin besteht, wird ein paarmal auf dem Trichter mit kleinen Mengen heißen 85 prozentigen Alkohols gewaschen und dann in der kleinsten Menge starken Alkohols heiß gelöst. Wenn die Lösung nicht ganz klar ist, muß sie kochend heiß schnell filtriert werden. Es ist zweckmäßig, für die Lösung von Amyrin möglichst starken, mindestens 96 prozentigen Alkohol zu verwenden, denn die Löslichkeit nimmt sehr schnell mit dem Wassergehalt ab. Das nach 1—2 Tagen auskrystallisierte Amyrin ist sehr rein. Es wird abgesaugt, ein paarmal mit kaltem 85 prozentigen Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

2. Benzoylierung des Rohamyrins und Trennung der beiden Benzoate.

92 g Amyrin und 100 ccm Benzol wurden in einem Kolben mit 61 g (2 Mol.) Benzoylchlorid und 39 g (2 Mol.) Pyridin versetzt und auf dem Wasserbade $^1/_2$—1 Stunde unter Umschwenken erhitzt. Die Mischung, welche nicht völlig homogen geworden war, wurde dann in einer Schale während 2 Stunden auf dem Wasserbade eingetrocknet. Nach dem Abkühlen wurde die Masse durch Verreiben mit schwefelsäurehaltigem Wasser von Pyridin usw. befreit, abgesaugt, mit Wasser und dann ein paarmal mit 80 prozentigem Alkohol gewaschen. Die weiße Krystallmasse wurde nun mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge Äther kalt extrahiert, was so lange fortgesetzt wurde, bis das Ungelöste einen Schmelzpunkt über etwa 220° zeigte. Es gab dann, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem

Digitized by Google

Ligroin, *reines β-Amyrinbenzoat* vom Schmelzp. 230°.[1]) Aus der Ätherlösung erhielten wir durch partielles Abdestillieren des Lösungsmittels oder Zusatz von wenig Alkohol Krystallfraktionen, deren Schmelzpunkte bestimmt wurden. Diejenigen Fraktionen, die niedriger als etwa 195° schmolzen, gaben nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin *reines α-Amyrinbenzoat*, Schmelzp. 192°. Die Mittelfraktionen vom Schmelzp. 195—220° wurden aufs neue, wie oben, mit kaltem Äther extrahiert usw. Es wurden in dieser Weise nicht allzuschwer sowohl reines α- wie β-Amyrinbenzoat in guter Ausbeute erhalten.

Verseifung der Benzoate. Beim Kochen von 18 g gepulvertem, reinem α-Amyrinbenzoat mit alkoholischer Natronlauge (5 g NaOH in 125 ccm absolutem Alkohol) trübte sich die Flüssigkeit durch Auskrystallisieren von Natriumbenzoat — das in starkem Alkohol schwer löslich ist —, ehe sich alles Amyrinbenzoat gelöst hatte. Weil es sich außerdem gezeigt hatte, daß die Benzoate schwer verseifbar sind, wurde das Gemisch, nachdem es $1^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht war, mit heißem Wasser versetzt, und was dabei ausfiel, noch 3 Stunden mit alkoholischem Kali gekocht. Die zuletzt, nach Versetzen der Lösung mit Wasser, erhaltene Krystallmasse wurde aus starkem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so 12 g reines α-Amyrin vom Schmelzp. 176° erhalten. Das β-Amyrinbenzoat, dessen Menge geringer war, haben wir bisher noch nicht bearbeitet.

3. Darstellung des Triterpens: Dextro-α-amyrilen, $C_{30}H_{48}$.

In einem Kölbchen von 100 ccm wurden 6,5 g Phosphorpentachlorid mit 50 ccm trockenem Petroläther übergossen. Hierzu wurde die berechnete Menge, 10,65 g, reines, gepulvertes α-Amyrin portionsweise zugesetzt. Sobald alles Amyrin unter Chlorwasserstoffentwicklung

[1]) Aus Mutterlaugen wurde einmal eine Fraktion erhalten, die erst bei 232—234° schmolz. Die Erklärung dieses erhöhten Schmelzpunktes steht noch aus.

Digitized by Google

in Lösung gegangen war (eventuell wurde dabei ganz schwach erwärmt), blieb nur ein Körnchen Pentachlorid ungelöst. Die Lösung wurde nun, nachdem sie durch Schütteln mit lauwarmem Wasser[1]) von Phosphoroxychlorid befreit worden war, freiwillig verdunsten gelassen. Der Rückstand, welcher aus Krystallen bestand, die in einer amorphen Masse eingebettet waren, wurde nun mehrmals aus Äther–Alkohol umkrystallisiert, wodurch die amorphen Verunreinigungen sich leicht entfernen ließen. Zum Beweis für das außerordentliche Krystallisationsvermögen des α-Amyrilens mag angeführt werden, daß zuletzt aus einer Lösung, die höchstens 6 g Substanz enthielt, neben vielen kleineren Krystallen drei Riesenkrystalle von Dimensionen bis zu 19 × 12 × 6 mm und dem Gewicht von bis zu 0,95 g erhalten wurden. Alle Krystalle waren sehr gut ausgebildet.

Der Kohlenwasserstoff schmolz bei 134°. Im Vakuum von 15 mm zeigte er einen Siedepunkt von 285° (unkorr.), eine Beobachtung, die insofern von besonderem Interesse ist, weil bisher über die Siedetemperatur der Triterpene noch gar nichts bekannt ist. Bei gewöhnlichem Druck dürfte die Siedetemperatur des Dextro-α-amyrilens etwa gegen 450° liegen, aber bei diesem Druck scheinen die Triterpene nicht ohne Zersetzung destilliert werden zu können.

[1]) Schütteln mit Sodalösung gab Anlaß zur Bildung zäher Massen!

Digitized by Google

Optisch aktive Aminoxyde;

von *Jakob Meisenheimer.*

[III. Mitteilung.]

[Aus den chem. Instituten der Landwirtschaftl. Hochschule Berlin und der Universität Greifswald.]

(Eingelaufen am 12. Dezember 1921.)

In den beiden ersten Mitteilungen[1]) ist nachgewiesen, daß sich unsymmetrisch substituierte Aminoxyde in optische Antipoden spalten lassen. Die Isolierung der spiegelbildisomeren Formen war bisher nur bei Aminoxyden mit einem aromatischen Substituenten, dem *Methyläthylanilinoxyd*, dem *Methyläthyl-β-naphthylaminoxyd* und dem *Kairolinoxyd* durchgeführt. Die Versuche sind inzwischen auch auf rein aliphatische Aminoxyde ausgedehnt worden, und zwar wurde zunächst angestrebt, das einfachste asymmetrische Aminoxyd, das *Methyläthylpropylaminoxyd*, in optisch aktiver Form zu erhalten. Das Ergebnis war überraschenderweise negativ und zwar nicht etwa deshalb, weil den Salzen dieses Aminoxyds die Krystallisationsfähigkeit fehlte. Die drei untersuchten Salze — d-Bromcamphersulfonat, d-Tartrat und d-Campher-nitronat — krystallisierten prachtvoll in großen wohlausgebildeten Krystallen. Trotzdem konnten keinerlei Anzeichen für das Bestehen isomerer Salzpaare aufgefunden werden. Dagegen gelang die Spaltung in die beiden Spiegelbildisomeren mit aller Sicherheit beim *Methyläthylallylaminoxyd* und ebenso bei dem im Anschluß daran untersuchten *Methyläthylbenzylaminoxyd.* Auffallend war dabei die Beobachtung, daß das Drehungsvermögen in beiden Fällen ungemein gering ist. Während die früher untersuchten Aminoxyde als Salze in verdünnter wäßriger Lösung ein molekulares Drehungsvermögen von 40° (Methyläthylanilinoxyd), 65° (Methyläthylnaphthylamin-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3966 (1908); diese Annalen **385**, 117 (1911).

Digitized by Google

oxyd) und 88° (Kairolinoxyd) zeigten, wurde für das *Methyläthylallylaminoxyd* unter gleichen Bedingungen nur eine Drehung von 3°, beim *Methyläthylbenzylaminoxyd* von 5° gefunden. Ob diese geringe Drehung ein Zufall ist oder mit der Einfachheit und Ähnlichkeit der substituierenden Kohlenwasserstoffreste im Zusammenhang steht, wird sich erst bei weiterer Vermehrung des Beobachtungsmaterials entscheiden lassen. Es liegt aber nahe, den Mißerfolg beim Methyläthylpropylaminoxyd mit dieser Tatsache in Beziehung zu bringen. Denn die geringe Drehung bedeutet doch (bei Stoffen mit nur einem Asymmetriezentrum) nichts anderes, als daß die Ursache der Drehung, d. h. also die Unsymmetrie der Gruppierung der Atome (oder der Elektronen) um das asymmetrische Zentralatom ebenfalls geringfügig ist. Dann könnte sie aber beim Methyläthylpropylaminoxyd so minimal sein, daß keine Neigung mehr zur Bildung enantiomorpher Krystallformen besteht. Im Zusammenhang damit sei darauf hingewiesen, daß auch die einfachste quartäre Ammoniumbase, das *Methyläthylpropylisobutylammoniumhydroxyd*, bis heute trotz wiederholter Anläufe[1]) nicht oder jedenfalls nicht mit Sicherheit in ihre optisch aktiven Komponenten hat zerlegt werden können. Vielleicht ist das darauf zurückzuführen, daß auch den spiegelbildisomeren Formen dieser Base nur ein sehr geringes Drehungsvermögen zukommt und daß sich infolgedessen die Spaltung schwierig gestaltet.

Das Methyläthylallylaminoxyd ist die erste rein aliphatische Verbindung mit asymmetrischem Stickstoffatom, deren Spaltung in die beiden optischen Antipoden bisher durchgeführt worden ist.

---

[1]) J. A. Le Bel, Compt. rend. **112**, 724 (1891); **129**, 548 (1899); Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1003 (1900); W. Marckwald und A. v. Droste-Hülsdorff, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 560 u. 3508 (1899); E. Wedekind, Stereochemie des 5-wertigen Stickstoffs, Leipzig, **1907**, 7, Anm. 4; W. J. Pope u. J. Read, Journ. chem. Soc. **101**, 519 (1912).

Digitized by Google

I. Über das Methyläthylpropylaminoxyd;

von *J. Meisenheimer* und *Hermann Bernhard.*[1])

Das als Ausgangsmaterial benötigte Methyläthylpropylamin ist von E. von Gerichten und H. Schrötter[2]) als Spaltprodukt des *Kodeins*, als sie dies dem Hofmannschen Abbau unterwarfen, und von B. Emmert[3]) bei der Elektrolyse des *Methyläthylpropylphenylammoniumjodids* erhalten worden. Wir zogen einen andern Weg der Darstellung vor und gewannen das Amin durch Propylierung des *Methyläthylamins* mit Hilfe von Propylbromid und charakterisierten die Base durch verschiedene Salze (*Chlorhydrat*, *Pikrat* und *Platinchloriddoppelsalz*). Unsere Beobachtungen stimmten mit den spärlichen Angaben der früheren Darsteller überein. Es gelang nicht, die Ausbeuten an tertiärem Amin über 30 Proz. d. Th. zu steigern.

Die Oxydation zum *Aminoxyd* wird in recht glatter Weise durch Schütteln des in Wasser ziemlich schwer löslichen Amins mit Hydroperoxydlösung bewirkt; zur Abscheidung und Reinigung eignet sich das gut krystallisierende *Pikrat*. Das daraus gewonnene *Chlorhydrat* bildet eine sehr hygroskopische Krystallmasse; auch das freie Methyläthylpropylaminoxyd kann, anscheinend in Form eines Hydrats, in sehr zerfließlichen Krystallen erhalten werden. Das Oxyd zersetzt sich langsam, auch beim Aufbewahren über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsiccator, es konnte deshalb nicht völlig wasserfrei erhalten werden.

Von den Salzen des Aminoxyds mit optisch aktiven Säuren ist das der *d-Bromcampfersulfonsäure* durch großes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel wurden prachtvoll ausgebildete Krystalle von ganz einheitlichem Habitus erhalten. Das Aussehen der Krystalle und der Schmelzpunkt (89

[1]) Inauguraldiss. der Universität Berlin (1913).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1488 (1882).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1510 (1909).

Digitized by Google

bis 91°) änderte sich auch bei häufigem Umkrystallisieren nicht, das molekulare Drehungsvermögen war bei den ersten Krystallisationen etwas höher (+ 280°) als sich für d-bromcamphersulfonsaure Salze mit inaktiven Ionen berechnet und fiel beim Umkrystallisieren langsam auf den normalen Wert (+ 273°). Es zeigte sich, daß trotz aller Vorsicht den ersten Präparaten stets etwas Ammonsalz der Bromcamphersulfonsäure beigemischt war; darauf ist offenbar der etwas zu hoch gefundene Drehungswert zurückzuführen. Ein aus dem Bromcamphersulfonat mit der höchsten beobachteten Drehung dargestelltes Pikrat zeigte in alkoholischer Lösung kein nachweisbares Drehungsvermögen.

Ebensowenig erfolgreich waren die Versuche mit anderen optisch aktiven Säuren. Das *d-camphersaure Salz* konnte überhaupt nicht in Krystallen gewonnen werden, das *d-weinsaure Salz* krystallisiert zwar ähnlich gut wie das d-Bromcamphersulfonat, eine Spaltung ließ sich aber trotz zwölfmaligen Umkrystallisierens nicht nachweisen. Versuche mit dem von A. Werner wiederholt mit gutem Erfolg angewandten Nitrocampher[1]) ergaben kein besseres Resultat.

Versuche.

Methyläthylanilin wird am besten durch mehrstündiges Sieden von reinem Methylanilin mit Äthylbromid in geringem Überschuß dargestellt. Nach beendetem Kochen wird die fast völlig erstarrte Masse mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt, das überschüssige Äthylbromid abdestilliert, das Methyläthylanilin mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Ausbeute über 90 Proz. d. Th.

Bei der Umwandlung in die Nitrosoverbindung machten wir uns die Erfahrungen zunutze, die R. Stoermer und V. v. Lepel[2]) bei der Nitrosierung des Methylpropyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 865 (1912).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2112 (1896).

Digitized by Google

anilins gemacht haben. Wegen der beträchtlichen Löslichkeit des Chlorhydrats der Nitrosoverbindung erhält man gute Ausbeuten nur, wenn man in möglichst konzentrierter Lösung arbeitet. Ferner darf man nicht zu große Mengen auf einmal verarbeiten: 20 g Methyläthylanilin werden in 30 ccm konzentrierter Salzsäure (2,3 Mol) gelöst, in Kältemischung stark abgekühlt und dazu unter gutem Schütteln eine vorgekühlte Lösung von 11 g Natriumnitrit (1,1 Mol) in 30 ccm Wasser innerhalb etwa einer Minute portionsweise hinzugegeben. Der Kolben wird so lange geschüttelt, bis die tief rotbraune Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei erstarrt, und bleibt dann noch mindestens eine Stunde in der Kältemischung stehen, wobei die Farbe des Breis stark abblaßt. Man verarbeitet nebeneinander 10 bis 20 derartige Portionen, bringt sie zusammen auf eine Nutsche, saugt unter gleichzeitigem Pressen gut ab, wäscht zweimal mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Äther, verreibt die abgesaugte Masse nochmals in einer Reibschale gründlich mit dem Alkohol-Äthergemisch, saugt erneut ab und wäscht schließlich mit Äther. Sorgfältiges Auswaschen ist für die Ausbeuten bei der weiteren Verarbeitung wesentlich. Durch Trocknen auf Ton erhält man das *Chlorhydrat des p-Nitrosomethyläthylanilins* als bräunlich gelbes Pulver, welches durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther in rein kanariengelben Nadeln erhalten werden kann, die bei 132° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind in Alkohol spielend leicht, in Wasser und Aceton schwerer löslich. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 80—90 Proz. d. Th. Wegen seiner nicht besonders großen Haltbarkeit ist es ratsam, das Salz vor der weiteren Verarbeitung nicht lange lagern zu lassen.

Zur *Umwandlung in Methyläthylamin* werden 120 g Chlorhydrat der Nitrosoverbindung in 1,3 l Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und dann in einer Kältemischung stark gekühlt. In die durch Einwerfen von Eisstückchen dauernd kalt erhaltene Lösung läßt man

Digitized by Google

in dünnem Strahl unter gutem Umschwenken des Kolbens ebenfalls gekühlte verdünnte Natronlauge im Überschuß (etwa 500 ccm 12 prozentige Lauge) einfließen. Die grüne Nitrosobase scheidet sich in sehr feiner Verteilung aus, wodurch das Verharzen beim nachfolgenden Kochen und der damit verbundene Ausbeuteverlust sehr eingedämmt wird. Man setzt nun einen Rückflußkühler auf, der dazu dient, das mit Wasserdämpfen etwas flüchtige Nitrosomethyläthylanilin zurückzuhalten, und verbindet das obere Ende des Kühlers durch ein gebogenes Glasrohr mit mehreren hintereinander geschalteten, stark gekühlten, mit verdünnter Salzsäure beschickten Woulffschen Waschflaschen. Alle Stopfen müssen tief in den Gefäßen sitzen, da sie von den Amindämpfen sehr stark angegriffen werden, und außerdem fest gebunden sein; Gummistopfen sind unbrauchbar. Auf sorgfältiges Schließen der ganzen Apparatur ist peinlichst zu achten.

Man erhitzt unter zeitweisem Umschwenken im Ölbade rasch zum Sieden. Die Amin-Entwicklung setzt bald ein und kann recht stürmisch werden. Wenn die Reaktion stark nachgelassen hat, stellt man das Kühlwasser im Rückflußkühler ab, ohne das Wasser aus dem Kühlmantel ausfließen zu lassen und erhitzt so lange, bis gelbgefärbte Tropfen in die Vorlage übergehen; dann ist alles Amin bis auf Spuren überdestilliert. Die salzsauren Lösungen in den Vorlagen werden eingedampft; die Ausbeute an *Methyläthylaminchlorhydrat* beträgt 75—80 Proz.

Die Darstellung des freien Methyläthylamins erfordert wegen des sehr niedrigen Siedepunkts der Base Vorsicht. Wir haben immer 100—200 g Chlorhydrat auf einmal mit konzentrierter Kalilauge zerlegt und das Methyläthylamin in mit Kältemischung aufs beste gekühlten Vorlagen aufgefangen, zweckmäßig ist es, wenigstens im Sommer, auch den Kühler mit unter 0° gekühlter Salzlösung zu speisen. Beim Einlaufen der Kalilauge fängt das Amin von selbst an überzudestillieren; man beendet die Reaktion durch Erwärmen und unterbricht, wenn

Digitized by Google

Wasser in größerer Menge überzugehen beginnt, was man leicht erkennt. Das Destillat wird, ohne daß man es aus der Kältemischung herausnimmt, mit Kalistangen versetzt, nach mehreren Stunden von der gebildeten Kalilauge abgetrennt und nochmals zwölf Stunden über frischem Kali stehen gelassen; will man auch die letzten Spuren von Wasser entfernen, so kann man schließlich über Natriumdraht trocknen. Zum Schluß wird das Amin unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie oben nochmals destilliert, es siedet vollkommen einheitlich zwischen 34 und 35°. Ausbeute über 80 Proz.

Zur besseren Charakterisierung des *Methyläthylamins* haben wir das

Pikrat[1])

durch Zusammengeben der berechneten Mengen Amin und Pikrinsäure in heißer alkoholischer Lösung bereitet. Es bildet hellgelbe, in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwerer lösliche Nadeln vom Schmelzp. 98°.

0,1126 g gaben 19,2 ccm trocknes Stickgas bei 24° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_3H_9N.C_6H_3N_3O_7$ (288,2)	Gef.
N	19,45	19,55

Methyläthylpropylamin.

33 g Methyläthylamin und die äquimolekulare Menge Propylbromid (69 g) werden zusammengegossen und am Rückflußkühler sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit gerät alsbald ins Kochen; bei Verwendung größerer Mengen muß der Kolben nach Eintritt der Reaktion gekühlt werden, da die Vereinigung sonst zu stürmisch wird und Verluste zu befürchten sind. Wenn die Hauptreaktion vorüber ist, erwärmt man noch eine Stunde in warmem Wasser zum gelinden Sieden. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer fast farblosen Krystallmasse. Man nimmt in Wasser und wenig Salzsäure auf, verjagt unverbrauchtes Propylbromid durch

[1]) Bearbeitet von A. Lohsner.

Digitized by Google

Kochen und dampft zum Sirup ein. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch der Salze von sekundärem, tertiärem und quartärem Amin. Um darin das sekundäre und tertiäre Amin vom quartären Salz zu trennen, spült man das Salzgemisch in einen Kolben und treibt die flüchtigen Amine mit verdünnter Natronlauge in eine mit Salzsäure beschickte Vorlage über. Der Inhalt der Vorlage wird zur Breidicke eingedampft und die Amine daraus unter denselben Vorsichtsmaßregeln, wie sie oben für das sekundäre Amin beschrieben sind, in Freiheit gesetzt; wegen des höheren Siedepunkts des Methyläthylpropylamins muß man zum Schluß etwas länger destillieren. Das Trocknen geschieht wie beim sekundären Amin. Die Trennung von Methyläthylamin und Methyläthylpropylamin gelingt ohne Schwierigkeit durch fraktionierte Destillation. Die Flüssigkeit beginnt bei etwa 40° zu sieden. Wenn das Thermometer 90° zeigt, wechselt man zum zweitenmal die Vorlage. Der größte Teil ist dann überdestilliert. Als dritte Fraktion fängt man das auf, was zwischen 90 und 93° siedet; oberhalb 92° geht nur noch wenig über, bei 93° ist alles überdestilliert. Nach wiederholtem Fraktionieren erhält man schließlich zwei Hauptfraktionen, eine niedrig siedende, unverändertes Methyläthylamin, das von neuem mit Propylbromid behandelt wird, und eine Fraktion vom Siedep. 91—92° unter gewöhnlichem Druck, die das reine *Methyläthylpropylamin* darstellt. Ausbeute 25—30 Proz. d. Th.

0,1541 g gaben 0,4006 CO_2 und 0,2076 H_2O.

0,1654 g „ 21,0 ccm feuchtes Stickgas bei 24° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{15}N$ (101,2)	Gef.
C	71,20	70,90
H	14,94	15,07
N	13,86	13,96

Das *Chlorhydrat* krystallisiert aus Aceton in filzigen Nadeln, die etwas hygroskopisch sind, und schmilzt bei 177—179°. — Das *Pikrat* scheidet sich aus heißem Alkohol in leuchtend gelben Blättchen vom Schmelzp. 94—95°

Digitized by Google

aus. — Das *Platinchloriddoppelsalz* ist in Wasser leicht löslich und kommt aus absolutem Alkohol in langen seideglänzenden, orangefarbenen Nadeln. Aussehen und Löslichkeit stimmen mit den Angaben von E. v. Gerichten und H. Schrötter[1]) überein. Der Schmelzpunkt liegt bei 176—177°.

0,1087 g gaben 0,0348 Pt.

	Ber. für $(C_6H_{15}N)_2.H_2PtCl_6$ (612,4)	Gef.
Pt	31,84	32,01

Oxydation zu Methyläthylpropylaminoxyd.

Die besten Ausbeuten werden erhalten, wenn man das Amin in kleinen Mengen oxydiert: 10 g Methyläthylpropylamin werden mit 60 ccm 10prozentigem Hydroperoxyd (etwas weniger als der doppelten berechneten Menge) auf der Maschine geschüttelt, wobei man dafür Sorge tragen muß, daß der durch Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds entstehende Sauerstoff entweichen kann. Nach einigen Stunden ist alles Amin gelöst und bis auf Spuren in das Aminoxyd umgewandelt. Um etwaige Verunreinigungen zu entfernen, äthert man einige Male aus und dampft die wäßrige Lösung im Vakuum bei 30—40° ein; zur Zerstörung des überschüssigen Hydroperoxyds legt man dabei einen Platindraht in die Flüssigkeit. Der sirupdicke Rückstand wird mit der berechneten Menge kaltgesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung versetzt. Dabei scheidet sich das Pikrat des entstandenen Oxyds als Pulver in nahezu reinem Zustand aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus ziemlich viel Wasser oder wenig Alkohol erhält man blitzende, dunkelgelbe Körner vom Schmelzp. 106—107°.

0,1344 g gaben 0,2057 CO_2 und 0,0637 H_2O.

0,1187 g „ 17,4 ccm feuchtes Stickgas bei 24° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$ (346,2)	Gef.
C	41,60	41,74
H	5,24	5,30
N	16,19	16,36

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1488 (1882).

Digitized by Google

Chlorhydrat des Methyläthylpropylaminoxyds.

Zur Umwandlung in das Chlorhydrat werden 30 g Pikrat mit überschüssiger Salzsäure und etwa 60 ccm Nitrobenzol in der früher[1]) beschriebenen Weise zerlegt. Die von Pikrinsäure vollkommen befreite salzsaure Lösung wird im Vakuum zur Sirupdicke eingedampft, zur möglichst vollständigen Entfernung der freien Salzsäure noch zwei- bis dreimal mit Alkohol aufgenommen und wieder eingedampft, bis der Rückstand zu krystallisieren beginnt. Man bringt in einen Exsiccator, der mit Phosphorpentoxyd und Kalistangen beschickt ist, und läßt über Nacht stehen. Die Krystallmasse wird dann mit einem Glasstabe zerdrückt und zerkleinert, mit absolutem Äther übergossen und damit gründlich verrührt. Der Zutritt feuchter Luft ist dabei nach Möglichkeit zu beschränken. Nach einigen Minuten gießt man den Äther ab und wiederholt das Auswaschen noch einige Male. Dadurch gelingt es, die anhaftende Salzsäure vollständig zu entfernen, und es hinterbleibt schließlich mit einer Ausbeute von 95 Proz. d. Th. das reine *Methyläthylpropylhydroxylammoniumchlorid* als fast weißes, an der Luft zerfließliches Krystallpulver vom Schmelzp. 53—56°.

0,2723 g gaben 0,4680 CO_2 und 0,2542 H_2O.

0,1688 g „ 14,4 ccm feuchtes Stickgas bei 24° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{16}ON.HCl$ (153,7)	Gef.
C	46,88	46,87
H	10,50	10,44
N	9,12	9,36

Zur Gewinnung des

freien Methyläthylpropylaminoxyds

löst man etwa 15 g Chlorhydrat in wenig Wasser, versetzt mit soviel Bariumhydroxydlösung, daß eben alkalische Reaktion mit Lackmuspapier nachzuweisen ist, und trennt das gebildete Bariumchlorid von dem Aminoxyd genau in der früher für die Darstellung anderer Amin-

[1]) Diese Annalen **385**, 120 u. 140 (1911).

Digitized by Google

oxyde[1]) beschriebenen Weise. Das Aminoxyd hinterbleibt beim Eindunsten seiner alkoholischen Lösung im Vakuum als sehr langsam erstarrender Sirup. Längst ehe die Masse durchkrystallisiert ist, beginnt sie sich zu bräunen, während sie gleichzeitig einen tranartigen Geruch annimmt. Die Krystalle, die ungemein hygroskopisch sind, scheinen ein Hydrat des Aminoxyds zu sein, jedenfalls hält das Präparat hartnäckig Wasser zurück. Es gelingt selbst durch wochenlanges Trocknen im Vakuum über stets erneuertem Phosphorpentoxyd nicht, alles Wasser zu entfernen. Trocknet man das Oxyd im Schiffchen bei erhöhter Temperatur (62°, es schmilzt dabei zusammen) im Vakuum, so zeigt die schnelle Gewichtsabnahme des vorher bei Zimmertemperatur zur Konstanz getrockneten Präparats, daß Verflüchtigung eintritt und zwar wie die Analyse ergibt, ehe die Verbindung wasserfrei geworden ist. Der daraufhin unternommene Versuch, das Aminoxyd durch Sublimation zu reinigen, wie das früher beim Trimethylaminoxyd[2]) gelungen war, glückte auch nicht, da der größere Teil des Aminoxyds bei der Sublimation der Zersetzung anheimfällt. Die wiederholt ausgeführten Analysen gaben Zahlen, die zwischen die für ein Monohydrat und für wasserfreie Substanz berechneten Werte fielen. Auf eine Wiedergabe sei daher verzichtet.

Das *Platinchloriddoppelsalz* krystallisiert aus absolutem Alkohol in orangefarbenen Spießen, die leicht zu kleinen Kryställchen zerfallen; in den Mutterlaugen bilden sich bei langem Stehen sehr schöne große rote Rhomboeder. Der Schmelzpunkt wurde verschieden gefunden, bei einer Reihe von Bestimmungen zwischen 204 und 216°.

0,2178 g gaben 0,0659 Pt.

	Ber. für $(C_6H_{16}ON)_2.H_2PtCl_6$ (644,4)	Gef.
Pt	30,26	30,26

[1]) Diese Annalen 385, 120 (1911).

[2]) J. Meisenheimer u. K. Bratring, diese Annalen 397, 287 (1913).

Digitized by Google

Methyläthylpropylhydroxylammonium-d-bromcamphersulfonat.

12,2 g trockenes krystallisiertes Aminoxydchlorhydrat werden in 50 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge, d. i. 34,65 g gleichfalls in Wasser gelöstem d-bromcamphersulfonsaurem Silber[1]) gefällt; es ist zweckmäßig, eine Spur Chlor in der Lösung zu belassen, jedenfalls muß alles Silber ausgefällt sein. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum bei 50—60° Badtemperatur eingedampft, mit Alkohol aufgenommen und nochmals abgedampft. Der zurückbleibende Sirup erstarrt meist über Nacht in fächerförmigen Drusen. Man zerkleinert die Krystallmasse im Kolben mit einem Glasstabe und verrührt mit absolutem Äther. Nachdem man den Äther abgegossen und die letzten Reste davon im Vakuum entfernt hat, bringt man den trockenen Rückstand in eine Reibschale, verreibt rasch nochmals mit Äther und filtriert. Da die ätherfeuchten Krystalle an der Luft ziemlich leicht zerfließen, ist dabei Vorsicht geboten. Die Ausbeute entspricht nahezu der Theorie. Sollte das angewandte d-bromcamphersulfonsaure Silber nicht frei von Ammonsalz gewesen sein, so löst man die ganze Masse in Essigester. Das in Essigester so gut wie unlösliche d-bromcamphersulfonsaure Ammonium bleibt dabei fast völlig zurück. Doch ist die Abtrennung immerhin recht lästig und wir haben es daher später immer vorgezogen, nur noch von Ammonsalz möglichst freies, durch eine Silbertitration auf seine Reinheit geprüftes Silbersalz zu verwenden. — Das d-Bromcamphersulfonat des Aminoxyds ist in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln, Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, auch in dem in ähnlichen Fällen mit bestem Erfolg angewandten Essigester, sehr leicht löslich. Ein geeignetes Lösungsmittel wurde schließlich im Propionsäureäthylester gefunden, der in gelinder Wärme sehr stark, bei

[1]) Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3973 (1908).

Digitized by Google

Zimmertemperatur wenig löst. Auch Gemische von Essigester oder Propylalkohol mit Äther erwiesen sich als brauchbar.

Die erhaltene Krystallmasse (33 g) wird in 25 bis 30 cm Propionsäureäthylester bei 70° gelöst. Überläßt man die Lösung nach Einwerfen eines Impfkrystalls an einem ruhigen Ort der Krystallisation, so scheidet sich das Salz ziemlich rasch in völlig farblosen, großen, meist rhomboederähnlichen Krystallen ab, die über Nacht zu einer sehr harten Kruste miteinander verwachsen. Man zerstößt die Kruste so gut es geht, bringt die Krystalle auf die Nutsche und wäscht wiederholt aus. Das Auswaschen muß rasch geschehen, da die Substanz, so lange sie noch vom Lösungsmittel befeuchtet ist, ziemlich hygroskopisch ist. Die trockenen Krystalle kann man nachher tagelang an der Luft liegen lassen, ohne daß sie zerfließen. Man erhält 28,5 g Krystalle vom Schmelzpunkt 83—85° und einem molekularen Drehungsvermögen von etwa +280°. Durch noch 1—2maliges Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 88—91°, das Drehungsvermögen erleidet dabei keine wesentliche Veränderung. Weiteres zehnmaliges Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln (Propionsäureester, Propylalkohol und Äther oder Essigester und Äther) lassen Schmelzpunkt und Drehungsvermögen unverändert; man erhält auch stets die gleichen harten, gut ausgebildeten Krystalle. Die gefundenen Werte für das molekulare Drehungsvermögen schwankten zwischen 272 und 280°, während man für das d-Bromcamphersulfonat des inaktiven Aminoxyds +273° erwarten sollte. Die höchste beobachtete Abweichung (+ 7°) von dem errechneten Wert liegt ohne Zweifel außerhalb der Beobachtungsfehler, die bei dem benutzten ausgezeichneten Polarisationsapparat gewiß nicht mehr als 1 oder 2° für $[M]_D$ betrugen. Da indessen außer der geringfügigen Drehung keinerlei Anzeichen vorhanden waren, daß die Spaltung gelungen war, und da ferner das aus einem häufig um-

Digitized by Google

krystallisierten Bromcamphersulfonat dargestellte Pikrat sich in alkoholischer Lösung als gänzlich inaktiv erwies, hielten wir zunächst den Spaltungsversuch für mißglückt. Nachdem dann aber viele Jahre später im *Greifswalder* Institut die Beobachtung gemacht wurde, daß das Drehungsvermögen der dem hier untersuchten Aminoxyd so ähnlichen optisch aktiven *Methyläthylallyl-* und *Methyläthylbenzylaminoxyde* (vgl. die nachstehenden Abhandlungen) auch nur wenige Grade beträgt, tauchten Zweifel an der Richtigkeit der früheren Schlußfolgerung auf, und ich nahm daher den Versuch, das Methyläthylpropylhydroxylammonium-d-bromcamphersulfonat durch Krystallisation zu zerlegen, erneut auf. Es wurde dabei von 28 g reinem Aminoxydpikrat ausgegangen, aber nicht abgewartet, bis das Chlorhydrat krystallisierte, sondern einfach der nach dem möglichst vollständigen Abdampfen der Salzsäure im Vakuum erhaltene Sirup in Wasser aufgenommen und mit 33,5 g d-bromcamphersulfonsaurem Silber (0,95 Mol) umgesetzt. Unter vermindertem Druck eingedampft, krystallisierte das Bromcamphersulfonat allmählich aus. Nachdem der größere Teil erstarrt war, wurde scharf abgesaugt und die gewonnene, noch etwas klebrige Krystallmasse (17 g) aus 15 ccm Essigester unter Zusatz von 5 ccm Äther umkrystallisiert. Es ergaben sich 12,5 g sehr schön ausgebildete große, nicht völlig klare Krystalle vom Schmelzp. 89—91°, die in $^1/_{20}$-normaler wäßriger Lösung ein molekulares Drehungsvermögen von +280° besaßen. Aus der Mutterlauge konnten durch Eindampfen usw. leicht noch 7,5 g ebenso schöne Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt gewonnen werden. Damit waren 60 Proz. der berechneten Menge Bromcamphersulfonat in der gleichen, vollkommen einheitlich erscheinenden Form gewonnen und allein dadurch schon die Möglichkeit, daß diese Form das reine d-Bromcamphersulfonat darstelle, ausgeschlossen. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Propionsäureester, wobei nur ein verhältnismäßig geringer Verlust an Substanz

Digitized by Google

eintrat, sank das molekulare Drehungsvermögen auf $+273^0$, ohne daß der Schmelzpunkt oder das Aussehen der Krystalle sich irgendwie verändert hätte, und weiteres Umkrystallisieren hatte keinen anderen Erfolg. Es wurden zahlreiche Proben auf ihr Drehungsvermögen untersucht, darunter auch wiederholt solche, die durch Zerkleinern eines einzigen großen Krystalls gewonnen waren. Immer lag bei diesen späteren Krystallisationen $[M]_D$ zwischen $+272$ und 274^0. Beim Umkrystallisieren wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, daß neben den charakteristischen großen, manchmal über $^1/_2$ g schweren Krystallen des Aminoxydsalzes kleine leichte, erst bei sehr hoher Temperatur schmelzende Nädelchen in geringer Menge auftraten; diese Nädelchen waren zweifellos d-bromcamphersulfonsaures Ammonium, und durch eine geringe Beimischung dieses Salzes müssen die von 273^0 abweichenden Werte für $[M]_D$, soweit sie nicht auf kleinen Bestimmungsfehlern beruhen, erklärt werden. Es besteht jedenfalls kein Zweifel, daß die obigen Versuche *nicht* zu einer Spaltung des Methyläthylpropylhydroxylammonium-d-bromcamphersulfonats geführt haben, sondern die erhaltenen Krystalle bestanden einheitlich aus dem d-Bromcamphersulfonat des inaktiven Aminoxyds.

Die Zusammensetzung der Krystalle wurde wiederholt durch Analysen kontrolliert.

0,1018 g gaben 0,1679 CO_2 und 0,0617 H_2O.

0,3269 g „ 10,3 ccm feuchtes Stickgas bei 22° und 748 mm Druck.

Ber. für $C_8H_{18}ON.C_{10}H_{15}O_4BrS$ (428,3)		Gef.
C	44,83	44,98
H	7,05	6,78
N	3,27	3,49

0,1590 g verbrauchten 2,68 ccm 0,1892-normal Barytwasser; Indicator Phenolphthalein. Ber.: 2,67 ccm.

Spaltungsversuch mit d-Weinsäure.

13 g Aminoxydchlorhydrat werden in der angegebenen Weise in freies Aminoxyd übergeführt und nach dem

Digitized by Google

Eindampfen zur Sirupdicke mit einer Lösung von 10,9 g d-Weinsäure (0,85 Mol) in 100 ccm heißem absoluten Alkohol versetzt. Um einen Impfkrystall zu erhalten, dampft man einen kleinen Teil der Flüssigkeit im Vakuum ein und löst den Rückstand in so wenig warmem Propylalkohol, daß beim Erkalten eine leichte Trübung entsteht. Binnen einigen Tagen bildet sich eine Druse von wasserklaren Krystallen. Nun wird die Lösung der Hauptmenge mit etwas Äther versetzt und geimpft; den Ätherzusatz wiederholt man so lange, als die Krystalle sich noch vermehren. Gleichzeitig abgeschiedenes Öl entfernt man dadurch, daß man es nach Abgießen des größten Teiles der Flüssigkeit durch Zusatz von etwas absolutem Alkohol unter sehr geringem Erwärmen in Lösung bringt. Die Ausbeute an krystallisierter Substanz vom Schmelzpunkt 91—94° ist gering, nur 5,6 g oder etwas über 25 Proz. der Theorie.

0,0668 g, in Wasser zu 5 ccm gelöst; 2 dcm-Rohr:
$\alpha_D = +0{,}43°$, $[M]_D = +43°$.

Das Tartrat wurde nun häufig aus der 5—10 fachen Menge Propylalkohol, worin es in der Kälte recht schwer löslich ist, umkrystallisiert, im ganzen 12 mal. Dadurch stieg der Schmelzpunkt allmählich auf 99—100°, das molekulare Drehungsvermögen aber erhöhte sich kaum (höchster beobachteter Wert 44,5° in $^1/_{10}$-normaler wäßriger Lösung). Da die sauren weinsauren Salze mit inaktiven Kationen unter diesen Bedingungen ein $[M]_D$ von +43° besitzen, so ist eine Spaltung gar nicht oder in verschwindendem Umfange eingetreten.

0,2294 g gaben 0,3764 CO_2 und 0,1626 H_2O.
0,2273 g „ 10,8 ccm feuchtes Stickgas bei 22° und 745 mm Druck.

Ber. für $C_6H_{15}ON.C_4H_6O_6$ (267,2)		Gef.
C	44,92	44,75
H	7,92	7,93
N	5,24	5,26

Digitized by Google

Spaltungsversuch mit Nitrocampher.

8,1 g Aminoxyd, sorgfältig über Phosphorpentoxyd getrocknet, so daß der weitaus größte Teil krystallisiert ist, werden mit 50 ccm Propionsäureäthylester auf 60° erwärmt und dazu 13 g Nitrocampher hinzugegeben. Es tritt alsbald Lösung ein, und beim Erkalten der hellbraunen Flüssigkeit scheiden sich Krystalle vom Schmelzpunkt 77—80° ab (5,5 g). Nach teilweisem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum kommen noch 2,5 g einige Grade tiefer schmelzende Krystalle. Die Gesamtausbeute beträgt also etwa 40 Proz. der Theorie. Aus der Mutterlauge lassen sich nur noch Zersetzungsprodukte gewinnen, die nicht untersucht wurden.

Durch 4 maliges Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 82—83°. Die Substanz bildet dann ein weißes Pulver, das in Wasser und Äther wenig, in Alkohol, Benzol und Ligroin leicht, in Aceton und Chloroform noch leichter löslich ist. Beim Aufbewahren erleidet es Zersetzung.

0,1115 g gaben 0,2524 CO_2 und 0,0992 H_2O.
0,1395 g „ 10,9 ccm feuchtes Stickgas bei 20° und 767 mm Druck.

Ber. für $C_6H_{15}ON.C_{10}H_{16}O_3N$ (314,3)	Gef.
C 61,10	61,74
H 9,62	9,95
N 8,92	8,97

0,3143 g, in thiophenfreiem Benzol zu 20 ccm gelöst; 2 dcm-Rohr: $\alpha_D = +4{,}25°$, $[M]_D = +425°$.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren wurde der gleiche Wert beobachtet. — In absolutem Alkohol wurde $[M]_D$ bei gleicher Konzentration zu $+280°$ gefunden.

Zur Feststellung, ob durch das Umkrystallisieren des Camphernitronats[1]) eine Spaltung des Aminoxyds erreicht war, mußte der Nitrocampher entfernt werden, was durch Schütteln mit Salzsäure und Äther leicht gelang. Sowohl das salzsaure Salz als das Aminoxyd selbst zeigten in wäßriger Lösung keine Drehung.

[1]) Bezüglich des Namens vgl. A. Werner, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 865 (1912).

Digitized by Google

II. Über das Methyläthylallylaminoxyd;

von *J. Meisenheimer* und *Artur Lohsner.*

Methyläthylallylamin läßt sich durch Anlagerung von Allylbromid an Methyläthylamin gewinnen. Die Ausbeuten sind dabei ebenso unbefriedigend, wie bei der analogen Darstellung des Methyläthylpropylamins. Um festzustellen, ob die schlechten Ausbeuten auf unglattem Reaktionsverlauf beruhen oder in Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung zu suchen sind, haben wir die Anlagerungsreaktion quantitativ untersucht und festgestellt, daß dabei tatsächlich nur etwa $^1/_3$ Mol tertiäres Amin entsteht, etwa $^1/_3$ des sekundären Amins wird in quartäres Ammoniumsalz umgewandelt und dementsprechend bleibt das letzte Drittel sekundäres Amin unverändert, bzw. wird nur in sein bromwasserstoffsaures Salz umgewandelt.

Die Überführung des tertiären Amins in das Aminoxyd durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bietet keine Schwierigkeiten. Zur Isolierung diente wie gewöhnlich das vorzüglich krystallisierende Pikrat. Weder das Aminoxyd selbst, noch sein Chlorhydrat waren in krystallisierter Form zu gewinnen. Das durch Umsetzung des Chlorhydrats mit d-bromcamphersulfonsaurem Silber leicht erhältliche d-Bromcamphersulfonat hinterbleibt beim Eindampfen seiner wäßrigen Lösung als rasch erstarrender Sirup, der aus Essigester, noch besser aber aus Äthylnitrat umkrystallisiert wird. Läßt man die Lösung in letzterem Lösungsmittel langsam erkalten und recht ungestört krystallisieren, so beobachtet man sehr deutlich die Abscheidung zweier typisch verschiedenen Krystallformen, nämlich lange dünne Nadeln, zwischen welchen große, manchmal bis 1 g schwere dicke Krystallplatten eingelagert sind. Die großen Krystalle lassen sich leicht auslesen; krystallisiert man die beiden Arten von Krystallen für sich weiter aus Äthylnitrat um, so gelingt es durch wenige Krystallisationen jede von beiden

Digitized by Google

Formen ganz rein zu erhalten. Die höher schmelzende, in Nadeln krystallisierende Form schmilzt bei 66—68°, die derben Krystalle verflüssigen sich bei 57—58°, die Mischprobe beider schmilzt sehr unscharf etwa bei 50 bis 55°. Die Analyse zeigt, daß die höher schmelzende Form ein *Monohydrat*, die niedriger schmelzende ein *Dihydrat des Methyläthylallylhydroxylammonium-d-bromcampher-sulfonats* vorstellt. Das molekulare Drehungsvermögen $[M]_D$ der ersteren Form ist +270°, das der anderen +276°. Die höher schmelzenden Nadeln sind mithin das d-Bromcamphersulfonat des l-Methyläthylallylamin-oxyds mit einem Mol Krystallwasser, die derben, flächenreichen, wohlausgebildeten Krystalle das d-Bromcampher-sulfonat der d-Komponente mit 2 Mol Krystallwasser. Zieht man von dem beobachteten Drehungsvermögen der beiden Salze das Drehungsvermögen für das d-Brom-camphersulfonsäureion in verdünnter wäßriger Lösung ($[M]_D = +273°$) ab, so bleibt für das Aminoxydion der Wert + bzw. −3° übrig. Das freie Aminoxyd dreht das polarisierte Licht noch schwächer, das Drehungs-vermögen in verdünnter wäßriger Lösung ist so gut wie Null. Etwas stärker drehen die Pikrate in alkoholischer Lösung; $[M]_D$ = + bzw. −10°. — Beide Bromcampher-sulfonate sind sehr beständige, unverändert haltbare Substanzen.

Trotz der Geringfügigkeit der beobachteten Drehungs-werte kann bei der großen Verschiedenheit in den übrigen Eigenschaften kein Zweifel bestehen, daß nicht nur die Trennung in die beiden optischen Antipoden tatsächlich gelungen ist, sondern auch, daß die Spaltung eine voll-ständige ist, d. h. daß die gefundenen Drehungswerte die der reinen d- und l-Form zukommenden Werte sind.

Versuche.

Methyläthylallylamin.

Wegen der Flüchtigkeit des Amins ist es zweck-mäßig, große Mengen auf einmal zu verarbeiten: zu

Digitized by Google

100 g *Methyläthylamin* und 200 ccm Alkohol läßt man aus einem Tropftrichter allmählich 130 g Allylbromid hinzufließen. Allzu heftiges Sieden verhütet man durch äußere Kühlung, zur Beendigung der Reaktion erwärmt man noch eine Stunde zum Kochen. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird eingedampft, zur Verjagung allen Alkohols und Allylbromids noch 2 mal mit Wasser aufgenommen und wieder eingedampft. Die weitere Verarbeitung erfolgt genau wie beim Methyläthylpropylamin beschrieben. Das Gemisch der übergehenden flüchtigen Amine wird in einem abgesprengten, mit Kältemischung gekühlten Scheidetrichter aufgefangen, in dem man auch das Trocknen mit Kalistangen vornimmt. Man hat dabei den Vorteil, daß man die sich bildende Kalilauge ablassen kann, ohne nochmals umgießen zu müssen. Das möglichst gut getrocknete Amingemisch wird unter Benutzung einer gut wirkenden Siedekolonne der fraktionierten Destillation unterworfen. Nachdem das Methyläthylamin abdestilliert ist, stellt sich das Thermometer längere Zeit bei 75—76° ein, steigt dann ziemlich rasch auf nahezu 90°, und bei 91° ist alles übergegangen. Die bei 75—76° übergehende Fraktion erwies sich als ein Hydrat des tertiären Amins, das offenbar einen konstanten Siedepunkt besitzt. Bei erneutem Trocknen mit Kali schied sich wiederum eine erhebliche Menge Kalilauge ab und bei nochmaliger Destillation kochte nunmehr auch diese Fraktion ohne weiteres zwischen 90 und 91°. Der Versuch lag nahe, das Auftreten dieser lästigen Zwischenfraktion dadurch zu vermeiden, daß die Amine vor der Destillation mit Natriumdraht völlig entwässert wurden; das ist aber nicht angängig, weil das Natrium auf solche Amine, welche die Allylgruppe enthalten, wahrscheinlich unter Polymerisation einwirkt. Durch wiederholte Destillation erhält man schließlich zwei Hauptfraktionen, eine bei 34—35° (Methyläthylamin) und eine vom Siedepunkt 82—91°, wovon der weitaus größte Teil zwischen 88 und 91° siedet. Die

Digitized by Google

Ausbeute an letzterer Fraktion, die wesentlich aus Methyläthylallylamin besteht, beträgt etwa 35 g, das sind rund 20 Proz. der Theorie.

Um das Methyläthylallylamin in ganz reinem Zustande zu gewinnen, wurden 20 g der zwischen 82 und 91° siedenden Fraktion durch Zusammengeben mit der berechneten Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung in das

Pikrat

verwandelt und bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 90°, die in Alkohol leicht löslich sind.

0,1504 g gaben 21,7 ccm trocknes Stickgas bei 12° u. 757 mm Druck.

Ber. für $C_6H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$ (328,2)	Gef.
N 17,07	17,21

Durch Behandeln des Pikrats mit Salzsäure und Nitrobenzol und Zerlegen des Chlorhydrats mit Natronlauge in der wiederholt beschriebenen Weise gewinnt man das *Methyläthylallylamin* als farblose Flüssigkeit, die bei 762 mm Druck scharf zwischen 88 und 89° siedet.

0,1494 g gaben 0,3993 CO_2 und 0,1752 H_2O.

0,1720 g „ 20,3 ccm trocknes Stickgas bei 13° und 768 mm Druck.

Ber. für $C_6H_{13}N$ (99,1)	Gef.
C 72,66	72,91
H 13,21	13,12
N 14,13	14,24

Eine quantitative Untersuchung über *den Verlauf der Anlagerung von Allylbromid an Methyläthylamin* wurde in folgender Weise ausgeführt: 20 g Methyläthylamin wurden wie oben mit Allylbromid umgesetzt. Nach völliger Entfernung des überschüssigen Allylbromids durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser wurde auf 200 ccm aufgefüllt und 5 ccm davon für verschiedene Bestimmungen entnommen. Die Titration mit Silbernitratlösung ergab, daß 19,4 g sekundäres Amin (= 97 Proz.)

Digitized by Google

sich mit dem Allylbromid unter Bildung von Bromiden umgesetzt hatten, 3 Proz. hatten sich offenbar während der Reaktion verflüchtigt. Von diesen 19,4 g waren, wie die Destillation mit verdünnter Natronlauge und Titration der übergehenden Amine zeigte, 5,6 g (28 Proz. vom angewandten sekundären Amin) in nicht flüchtige Form, d. h. in quartäres Salz verwandelt. Eine dem quartären Salz äquivalente Menge sekundäres Amin muß, wie man aus der Aufstellung der Reaktionsgleichungen leicht ersieht, unverändert geblieben sein, so daß also nur 41 Proz. in tertiäres Amin übergeführt sein können. Bei einer anderen Bestimmung wurde ein noch höherer Wert für die in quartäres Salz umgewandelte Menge Amin gefunden, nämlich 33,5 Proz., so daß für tertiäres Amin nur 30 Proz. übrig bleiben. — Die Ausbeute an tatsächlich in annähernd reinem Zustande isoliertem tertiären Amin schwankte in verschiedenen Versuchen zwischen 20 und 25 Proz. der Theorie; bei der Aufarbeitung tritt also ein Verlust von 10—15 Proz. ein, was bei dem niederen Siedepunkt der Base erklärlich erscheint.

Oxydation zu Methyläthylallylaminoxyd.

37 g Methyläthylallylamin vom Siedepunkt 82—91° werden in 1150 ccm 6 prozentiger Hydroperoxydlösung, einem etwa 5 fachen Überschuß gelöst und bis zum Verschwinden des Amingeruches, d. i. etwa einen Tag lang, stehen gelassen. Die Lösung wird unter Einlegen eines Platindrahtes im Vakuum auf 400 ccm eingedampft, mit 70 g Pikrinsäure (anstatt der berechneten 85 g) versetzt und bis zur Lösung erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat des Aminoxyds als gelbes Pulver ab. Zugabe von noch 10 g Pikrinsäure zur Mutterlauge ergibt meist eine weitere, nicht sehr beträchtliche Krystallisation. Eindampfen verlohnt sich nicht. Die Gesamtausbeute beträgt 97 g, d. h. etwa 75 Proz. der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man gelbe Nadeln vom Schmelzp. 134—135°.

Digitized by Google

0,1766 g gaben 0,2698 CO_2 und 0,0766 H_2O.
0,1282 g „ 18,2 ccm trockenes Stickgas bei 23° u. 758 mm Druck.

Ber. für $C_6H_{13}ON.C_6H_2O_7N_3$ (344,2)		Gef.
C	41,85	41,68
H	4,69	4,85
N	16,28	16,33

Das Pikrat ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich.

Spaltung des Methyläthylallylaminoxyds in seine optisch aktiven Komponenten mit Hilfe des d-Bromcamphersulfonats.

Die Überführung des Pikrats in sein Chlorhydrat erfolgt genau in der gleichen Weise, wie es S. 261 für das Methyläthylpropylaminoxyd beschrieben ist. Das Chlorhydrat wurde nicht krystallisiert erhalten. Man entfernt die anhaftende Salzsäure so gut es geht durch tagelanges Stehenlassen in einer flachen Krystallisierschale über Natronkalk und Schwefelsäure im Vakuum. Da eine Titration ergab, daß auf diese Weise nicht alle Salzsäure entfernt werden kann, wurde zwecks Umwandlung in das d-Bromcamphersulfonat nicht so viel von dem Silbersalz der letzteren Säure zugesetzt, bis alles Chlor ausgefällt war (in diesem Falle hätte die Lösung offenbar d-Bromcamphersulfonsäure im Überschuß enthalten), sondern es wurden einfach 95 Proz. der auf die angewandte Menge Pikrat berechneten Menge Silbersalz hinzugefügt, unter der Annahme, daß bei der Verwandlung des Pikrats in das Chlorhydrat ein Verlust von 5 Proz. eingetreten sei. Wenn man von 30 g Pikrat ausgegangen ist, verwendet man also nur 34,5 g 1 Mol Krystallwasser enthaltendes d-bromcamphersulfonsaures Silber.[1]) Die vom Chlorsilber abfiltrierte Lösung des

[1]) Ich habe nunmehr von zahlreichen Mitarbeitern schon einige kg d-bromcamphersulfonsaures Ammonium nach der Vorschrift von F. S. Kipping und W. J. Pope [Journ. chem. soc. 67, 356 (1895)] darstellen lassen, aber die dort angegebene Ausbeute von 125 g Ammonsalz aus 100 g Bromcampher nie auch nur zur Hälfte er-

Digitized by Google

d-bromcamphersulfonsauren Salzes des Aminoxyds wird im Vakuum vollkommen eingedampft und mit wenig heißem Essigester in eine Krystallisierschale gespült. Binnen 24 Stunden ist der schwach gelb gefärbte dickliche Sirup durchkrystallisiert. Anfänglich wurde zwecks möglichst vollständiger Entfernung des Wassers nach dem ersten Eindampfen zur Sirupdicke noch zweimal mit Alkohol aufgenommen und erneut im Vakuum eingedampft. Es zeigte sich, daß dadurch die Krystallisation ungemein verzögert wurde, wie sich schließlich herausstellte, deshalb, weil die d-Bromcamphersulfonate sowohl des d- wie des l-Aminoxyds mit Krystallwasser krystallisieren. Die Ausbeute an krystallisiertem Salz beträgt 80—90 Proz. der Theorie. Sollte die Krystallisation aus irgendeinem Grunde Schwierigkeiten machen, so löse man in wenig Essigester, gebe Äther bis zur beginnenden Trübung hinzu und stelle in eine Kältemischung.

Löst man die erhaltenen Krystalle in der gleichen Menge 50° warmem Essigester, so kommt beim Erkalten, eventuell nach Zusatz von ganz wenig Äther, etwa die Hälfte wieder heraus. In dieser Krystallisation, die bei 58—62° schmilzt, ist das Salz der l-Komponente bereits stark angereichert. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch vorsichtigen Zusatz von Äther und Einstellen in Eis um etwa 5—8° tiefer schmelzende Fraktionen. Der Schmelzpunkt des höchst schmelzenden Anteils steigt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigester oder besser der doppelten bis dreifachen Menge höchstens 50° warmen Äthylnitrats auf 66—68° (unter 1 oder 2° vorher beginnendem schwachen Sintern) und ändert sich dann bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr. *Dies ist das*

---

reicht. Beim genauen Einhalten der englischen Angaben betrug die Ausbeute gewöhnlich 40—50 g reines Salz. Etwas mehr (60—65 g) erhielten wir, wenn wir statt 75 g Chlorsulfonsäure 100 g verwandten und die Dauer des Erhitzens von 12 auf 7—8 Stunden verkürzten.

Digitized by Google

reine d-bromcamphersulfonsaure Salz des l-Aminoxyds, es krystallisiert in langen, dünnen, seideglänzenden Nadeln und enthält 1 Mol Krystallwasser. Die zahlreichen Bestimmungen des Drehungsvermögens, von denen hier nur ein ganz kleiner Bruchteil wiedergegeben ist, sind fast stets in $^1/_{20}$-normaler oder annähernd $^1/_{20}$-normaler Lösung ausgeführt.

0,1882 g gaben 0,2994 CO_2 und 0,1134 H_2O.

0,2996 g „ 8,4 ccm trockenes Stickgas bei 20° u. 759 mm Druck.

Ber. für $C_6H_{13}ON.C_{10}H_{15}O_4BrS.H_2O$ (444,3)	Gef.
C 43,23	43,40
H 6,81	6,74
N 3,15	3,26

0,1974 g verbrauchten 13,83 ccm 0,0321-normal Barytwasser, während sich 13,84 ccm berechnen. Dasselbe Gewicht wasserfreien Salzes würde 14,43 ccm erfordern. — 0,2131 g, zu 10 ccm in Wasser gelöst, zeigten im 2 dcm-Rohr bei Zimmertemperatur im Natriumlicht eine Drehung α_D von +2,59°. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D$ zu +60,8° und $[M]_D$ zu +270°. Die Drehung ändert sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht. — Da die d-Bromcamphersulfonsäure unter gleichen Bedingungen ein $[M]_D$ von +273° zeigt, bleibt für das Aminoxyd ein molekulares Drehungsvermögen von −3° übrig. Um bei der Geringfügigkeit dieses Wertes vor Ablesefehlern sicherer zu sein, wurde in einem anderen Versuche bei höherer (4 facher) Konzentration die Drehung geprüft: 0,511 g, in Wasser zu 6 ccm gelöst, usw. $\alpha_D = +10{,}56°$, $[\alpha]_D = 62{,}0°$, $[M]_D = +275{,}5°$. Da indessen ein Vergleichsversuch ergab, daß d-bromcamphersulfonsaures Ammonium bei gleicher Konzentration auch einen 5—6° höheren Wert für $[M]_D$ aufweist, so errechnet sich aus dieser Bestimmung für das Aminoxyd das gleiche Drehungsvermögen $[M]_D = -3°$.

Zur Trennung der niedriger schmelzenden leichter löslichen Krystallfraktionen erwies sich als weitaus bestes Lösungsmittel Äthylnitrat. Läßt man Lösungen in der etwa doppelten Menge Äthylnitrat recht langsam erschütterungsfrei auskrystallisieren, so scheiden sich zwei verschiedene Krystallformen aus: zwischen lange, dünne Nadelbüschel eingebettet erscheinen prächtige, große, flachprismatische, flächenreiche Krystalle. Die beiden verschiedenen Krystallarten werden durch Auslesen mög-

Digitized by Google

lichst vollständig voneinander getrennt und so lange aus Äthylnitrat, immer unter Zuhilfenahme der Auslesemethode, umkrystallisiert, bis aus den Lösungen sich nur noch einheitliche Krystalle ausscheiden. Dann schmelzen die Nadeln wie oben bei 66—68°, die dicken flachen Prismen bei 57—58° (von 54° ab deutliches Sintern) und eine Mischprobe beider sehr unscharf zwischen 50 und 55°. *Die Prismen vom Schmelzp. 57—58° sind das reine d-bromcamphersulfonsaure Salz des d-Aminoxyds; sie enthalten 2 Mol Krystallwasser.*

0,1664 g gaben 0,2544 CO_2 und 0,1050 H_2O.

Ber. für $C_8H_{13}ON.C_{10}H_{15}O_4BrS.2H_2O$ (462,3)		Gef.
C	41,55	41,71
H	6,98	7,06

0,1780 g verbrauchten 11,95 ccm 0,0321-normal Barytwasser, während sich 11,99 ccm berechnen; dasselbe Gewicht wasserfreies Salz würde 13,01 ccm erfordern.

0,2131 g, in Wasser zu 10 ccm gelöst, usw. wie oben: $\alpha_D = +2{,}54°$, $[\alpha]_D = +59{,}6°$, $[M]_D = +276°$. Durch Vergrößerung der Konzentration steigt auch hier das spezifische Drehungsvermögen etwas an: 0,2556 g, in Wasser zu 6 ccm gelöst, usw. $\alpha_D = +5{,}14°$, $[\alpha]_D = 60{,}4°$, $[M]_D = +279°$. Doch ist der Anstieg genau der gleiche, den auch d-bromcamphersulfonsaures Ammonium unter denselben Bedingungen zeigt.

Beide Bromcamphersulfonate sind in Alkohol ungemein löslich und krystallisieren daraus äußerst schwierig. Die Löslichkeit in Wasser ist etwas geringer, und aus einem Gemisch beider Salze krystallisiert das in den übrigen Lösungsmitteln leichter lösliche d-Salz sehr rein aus. Äthylnitrat und Essigester lösen in der Wärme sehr leicht, in der Kälte wenig.

Beim Verarbeiten der Mutterlaugen ist zu beachten, daß selbst dann, wenn man das Äthylnitrat immer im Vakuum abdestilliert, ein großer Teil des Wassers sich dabei mit verflüchtigt; deshalb krystallisieren die eingeengten Lösungen nur gut, wenn man ihnen zuvor 1 oder 2 Tropfen Wasser zusetzt.

Aus den reinsten d-Bromcamphersulfonaten beider aktiven Antipoden wurden durch Fällung mit pikrin-

Digitized by Google

saurem Natrium die *aktiven Pikrate* dargestellt. Beide schmolzen bei 133—134° nach vorangehendem Erweichen und krystallisierten aus Alkohol in schönen breiten, gelben Blättchen.

Das *aus dem bei 66—68° schmelzenden Bromcamphersulfonat gewonnene Pikrat* gab im Polarisationsrohr folgende Werte: 0,103 g (aus wäßriger Lösung ausgefällt), in Alkohol zu 6 ccm gelöst, 2 dcm-Rohr: $\alpha_D = -0{,}09°$, $[\alpha]_D = -2{,}6°$, $[M]_D = -9°$.

Pikrat aus dem bei 57—58° schmelzenden Bromcamphersulfonat. 0,1032 g (aus wäßriger Lösung ausgefällt), wie oben: $\alpha_D = +0{,}10°$, $[\alpha]_D = +2{,}9°$, $[M]_D = +10°$. — 0,0825 g (aus Alkohol umkrystallisiert), in Alkohol zu 6 ccm gelöst: $\alpha_D = +0{,}08°$, $[M]_D = +10°$.

Das molekulare Drehungsvermögen der aktiven Pikrate in alkoholischer Lösung ist somit wesentlich höher als das der Aminoxydsalze in verdünnter wäßriger Lösung. Die freien Aminoxyde haben in wäßriger Lösung die Drehung Null, wie sowohl mit Hilfe der Pikrate wie der Bromcamphersulfonate gezeigt werden konnte:

$^1/_{10}$- sowohl wie $^1/_{20}$-normale Lösungen beider Pikrate drehten nach Zugabe von 1 Mol Natronlauge das polarisierte Licht nicht mehr merklich. — Versetzt man eine Lösung von d-bromcampher-sulfonsaurem Ammonium mit 1 Mol Natronlauge und bestimmt dann die Drehung in der üblichen Verdünnung, d. h. in $^1/_{20}$-normaler Lösung, so findet man $[M]_D$ zu +267°, also um 6° niedriger als sonst. Löst man die d-Bromcamphersulfonate der aktiven Aminoxyde unter Zugabe von Natronlauge in Wasser, so nähert sich das molekulare Drehungsvermögen in beiden Lösungen diesem selben Wert, woraus man ebenfalls schließen muß, daß die freien Aminoxyde in wäßriger Lösung keine Drehung besitzen: 0,1278 g hochschmelzendes d-Bromcamphersulfonat, mit 1,2 ccm $^1/_2$-normal Natronlauge in Wasser zu 6 ccm gelöst, 2 dcm-Rohr: $\alpha_D = +2{,}56°$, $[\alpha]_D = +60{,}0°$, $[M]_D = +267°$. — 0,1278 g niedrigschmelzendes d-Bromcamphersulfonat wie oben: $\alpha_D = +2{,}44°$, $[\alpha]_D = +57{,}3°$, $[M]_D = +265°$.

III. Über das Methyläthylbenzylaminoxyd;

von *J. Meisenheimer* und *Artur Lohsner.*

Methyläthylbenzylamin wird durch Anlagerung von Benzylchlorid an Methyläthylamin in mäßiger Ausbeute erhalten; auch bei dieser Reaktion entsteht sehr viel

Digitized by Google

quartäres Salz als unerwünschtes Nebenprodukt. Die Oxydation des tertiären Amins zum Aminoxyd erfolgt glatt beim Schütteln mit wäßriger Wasserstoffsuperoxydlösung. Chlorhydrat und freies Aminoxyd krystallisieren nicht, das Pikrat dagegen ist durch vorzügliches Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Beim Zusammenbringen des Aminoxyds mit d-Bromcamphersulfonsäure entsteht ein sehr gut krystallisiertes Produkt, das sich durch Umkrystallisieren aus Essigester leicht in zwei verschiedene Salze zerlegen läßt, von denen das eine bei 149—151°, das andere bei 141—143° schmilzt. Bemerkenswerterweise gelingt es also auch in diesem Falle, genau wie bei dem Methyläthylallylaminoxyd, infolge des hervorragenden Krystallisationsvermögens der d-Bromcamphersulfonate, beide Antipoden in vollkommen reiner Form herauszukrystallisieren. Das molekulare Drehungsvermögen der höher schmelzenden Form beträgt +268°, es ist also das *d-Bromcamphersulfonat des l-Aminoxyds,* das $[M]_D$ der niedriger schmelzenden Form ist +278°, es ist *das Salz des d-Aminoxyds.* Für die Salze der Aminoxyde mit inaktiven Säuren berechnet sich daraus für verdünnte ($^1/_{20}$-normale) wäßrige Lösungen ein $[M]_D$ von + bzw. −5°. Das molekulare Drehungsvermögen der Pikrate in alkoholischer Lösung ist nahezu 0°, das der freien Aminoxyde in wäßriger Lösung + bzw. −12°.

Versuche.

Eine Lösung von 40 g Methyläthylamin in 80 ccm Alkohol wird tropfenweise mit 86 g (1 Mol) Benzylchlorid versetzt und nach beendetem Eintropfen noch 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die weitere Verarbeitung entspricht der für Methyläthylallylamin gegebenen Vorschrift. Beim Übertreiben der flüchtigen Amine mit verdünnter Natronlauge scheidet sich das *Methyläthylbenzylamin* im Destillat als in Wasser wenig lösliches, obenauf schwimmendes Öl ab. Man destilliert so lange, bis mit dem Wasserdampf alles flüchtige Amin abgetrieben

Digitized by Google

ist. Das Destillat wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Dabei tritt manchmal eine Dreischichtenbildung ein. Die kleinste mittlere Schicht ist vielleicht ein in Äther schwer lösliches Hydrat des tertiären Amins; man bringt sie dadurch zum Verschwinden, daß man nach Ablassen des Wassers mit Kalistücken versetzt, sie löst sich dann in der Ätherschicht auf. Nach dem Trocknen mit Kali und Abdestillieren des Äthers und unveränderten Methyläthylamins geht das reine Methyläthylbenzylamin unter 10 mm Druck bei 85—87° über. Ausbeute 28 g.

0,1074 g gaben 0,3157 CO_2 und 0,0985 H_2O.
0,1316 g „ 10,5 cmm trocknes Stickgas bei 14° und 767 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}N$ (149,2)	Gef.
C	80,47	80,19
H	10,14	10,26
N	9,39	9,58

Das Methyläthylbenzylamin ist eine farblose, mit Alkohol mischbare, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit von typischem Amingeruch. Das *Pikrat* krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln, deren Schmelzp. bei 113° liegt.

0,1325 g gaben 16,6 ccm trocknes Stickgas bei 15° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}N.C_6H_3O_7N_3$ (378,3)	Gef.
N	14,82	14,93

Beim Abdestillieren der flüchtigen Amine mit verdünnter Natronlauge bleiben reichliche Mengen von quartärem *Methyläthyldibenzylammoniumchlorid* im Destillationsrückstand. Durch Zusatz von konzentrierter Natronlauge wird das Salz als ölige braune Schicht abgeschieden und kann mit der Pipette abgehoben werden. Da es auch bei wochenlangem Stehen nicht krystallisierte, wurden einige Gramm davon in Wasser gelöst und tropfenweise mit der berechneten Menge einer kalt gesättigten wäßrigen Pikrinsäurelösung versetzt. Das *Methyläthyldibenzylammoniumpikrat* fällt zuerst ölig, wird aber beim Reiben krystallinisch. Durch wiederholtes Umkrystalli-

Digitized by Google

sieren aus Alkohol erhält man orangegelbe Krystalle vom Schmelzp. 135—136°.

0,1636 g gaben 17,0 ccm trocknes Stickgas bei 21° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{22}N.C_6H_2O_7N_3$ (468,4)	Gef.
N	11,97	12,16

Oxydation zum Methyläthylbenzylaminoxyd.

28 g Methyläthylbenzylamin werden mit 1 Liter 6prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung (d. i. einem zehnfachen Überschuß) so lange (etwa 10 Stunden) geschüttelt bis alles Amin gelöst und der Amingeruch verschwunden ist, wobei man wieder darauf achten muß, daß der sich entwickelnde Sauerstoff entweichen kann. Die Lösung wird im Vakuum unter Einlegen eines Platindrahts zur Zerstörung des überschüssigen Hydroperoxyds auf etwa 300 ccm eingeengt und mit einer heißen wäßrigen Lösung von 43 g (1 Mol) Pikrinsäure versetzt. Das *Pikrat* fällt zuerst ölig, erstarrt aber rasch. Ausbeute 65 g. Durch Umkrystallisieren aus 150 ccm Alkohol erhält man gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 106—107° konstant wird.

0,1210 g gaben 14,8 ccm trocknes Stickgas bei 14° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}ON.C_6H_3O_7N_3$ (394,3)	Gef.
N	14,22	14,45

Das Pikrat ist in heißem Alkohol leicht, in kaltem und in Wasser schwerer löslich.

Spaltung des Methyläthylbenzylaminoxyds in seine optisch aktiven Komponenten mit Hilfe der d-Bromcampher sulfonate.

20 g Aminoxydpikrat werden mit Salzsäure und Nitrobenzol in üblicher Weise zerlegt und die Chlorhydratlösung nach völliger Entfernung der Pikrinsäure im Vakuum eingedampft. Da das Chlorhydrat keine Neigung zum Krystallisieren besitzt, entfernt man die anhaftende Salzsäure möglichst vollständig durch wiederholtes Eindampfen mit Alkohol und schließlich tagelanges Stehen-

Digitized by Google

lassen in flacher Schale im Vakuum über Natronkalk, löst den hinterbleibenden Sirup in Wasser und setzt mit 21 g (0,95 Mol) in heißem Wasser gelöstem *reinem* d-bromcamphersulfonsaurem Silber um. Nach Abfiltrieren des Chlorsilbers und Eindampfen des Filtrats im Vakuum hinterbleibt ein schwach gefärbter Sirup, der in etwa 150 ccm kochendem Essigester gelöst wird. In einem Versuch, dessen Verlauf zuerst beschrieben sei, schieden sich daraus beim Erkalten 12 g (rund 50 Proz. d. Th.) schneeweißer Krystalle ab, die bei 139—142° schmolzen und, wie sich später zeigte, aus bereits ziemlich reinem d-Bromcamphersulfonat des l-Aminoxyds bestanden. Aus der Mutterlauge fielen auf Ätherzusatz zunächst 3,5 g, die schon unter 100° zu schmelzen begannen, und nachher noch 2,5 g vom sehr unscharfen Schmelzp. 120—140°. Die Mutterlauge davon enthielt ein gelbes Öl und krystallisierte nicht weiter. Durch noch zweimaliges Umkrystallisieren der ersten Fraktion aus viel Essigester stieg der Schmelzpunkt auf 149—151° (nach vorangehendem geringen Sintern) und änderte sich durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr. — Der Schmelpunkt der zweiten Fraktion ging beim Umkrystallisieren aus Äthylnitrat sehr wesentlich in die Höhe und wurde nach nochmaligem Umlösen aus demselben Lösungsmittel bei 141 bis 143° (nach vorangehendem Sintern) konstant; die dritte Fraktion verhielt sich analog. *Die höher schmelzende Form ist das d-Bromcamphersulfonat des l-Aminoxyds, die niedriger schmelzende das Salz des d-Aminoxyds.* Mischproben beider Formen beginnen bereits bei 125° zu schmelzen.

In einem zweiten Versuch war die Trennung der beiden Stereoisomeren schwieriger. Es schieden sich als erste Krystallisation aus der Essigesterlösung nur 5,8 g ab mit einem allerdings sehr guten Schmelzpunkt, 144—147°, der durch noch einmaliges Umkrystallisieren aus Essigester auf 149—151° stieg und durch erneutes Umkrystallisieren nicht mehr geändert wurde.

Digitized by Google

0,1812 g gaben 0,3366 CO_2 und 0,1024 H_2O.
0,3224 g „ 8,4 ccm trocknes Stickgas bei 23° und 763 mm Druck.
0,2868 g gaben 0,1142 AgBr.

Ber. für $C_{10}H_{15}ON.C_{10}H_{15}O_4BrS$ (476,3)		Gef.
C	50,40	50,67
H	6,35	6,32
N	2,94	3,02
Br	16,78	16,95

0,2382 g, in Wasser zu 10 ccm gelöst, 2 dcm-Rohr: $\alpha_D = +2,68°$ $[\alpha]_D = +56,2°$, $[M]_D = +268°$. Daraus errechnet sich für das l-Aminoxyd als Ion in verdünnter wäßriger Lösung ein $[M]_D$ von −5°.

Das *l - Methyläthylbenzylhydroxylammonium - d - brom camphersulfonat* ist in Alkohol spielend, in Wasser leicht in kaltem Essigester schwer und auch in kochendem Essigester recht schwer löslich, etwa 1 g in 40 ccm. Größer ist die Löslichkeit in Äthylnitrat. Es krystallisiert aus Essigester in wunderschön ausgebildeten, langen dünnen Nadeln mit prachtvoll spiegelnden Flächen.

Aus der Mutterlauge der obigen ersten Krystallisation schieden sich auf Zusatz von Äther, Kühlen usw. im ganzen noch 14 g Krystalle in verschiedenen Fraktionen ab, die wesentlich unschärfer, zwischen 125 und 145° schmolzen. Sie wurden aus 100 ccm Essigester umkrystallisiert. Dadurch wurde der Schmelzpunkt nur wenig verbessert; es blieben 11,2 g. Als nun nochmals in Essigester gelöst und sehr langsam krystallisieren gelassen wurde, schieden sich neben kleinen, wenig charakteristisch ausgebildeten Krystallen (Schmelzp. 130 bis 140°) große dicke Prismen aus, die erst oberhalb 137° erweichten und zwischen 140 und 143° schmolzen (im Ganzen 7,7 g). Die Mischprobe mit der aus dem ersten Versuch vorhandenen Form vom Schmelzp. 149—151° schmolz bereits zwischen 130 und 140°, die Mischprobe mit der andern (Schmelzp. 141—143°) zeigte keine Depression. Die großen Prismen waren also nahezu reines *d - Methyläthylbenzylhydroxylammonium - d - bromcamphersul-*

Digitized by Google

fonat. Bei nochmaligem Umkrystallisieren der zuletzt erhaltenen 7,7 g aus 150 ccm Essigester kamen beim Stehen über Nacht 3 g in sehr grosen, flachprismatisch ausgebildeten flächenreichen Krystallen heraus; diese Prismen besaßen den Schmelzpunkt des ganz reinen Salzes des d-Aminoxyds 141—143° (von 138° ab Sintern). Bei noch zweimaligem Umkrystallisieren aus viel Essigester trat eine Änderung der Eigenschaften nicht mehr ein.

0,1640 g gaben 0,3041 CO_2 und 0,0935 H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{15}ON.C_{10}H_{15}O_4BrS$ (476,3)		Gef.
C	50,40	50,59
H	6,35	6,38

0,1429 g, in Wasser zu 6 ccm gelöst, 2 dcm-Rohr: $\alpha_D = + 2{,}78°$, $[\alpha]_D = + 58{,}4°$, $[M]_D = + 278°$; also $[M]_D$ für das d-Aminoxyd als Ion in verdünnter wäßriger Lösung: + 5°.

Die Löslichkeit des d-Salzes ist der des l-Salzes sehr ähnlich. In kochendem Essigester löst es sich etwas leichter, 1 g in etwa 30 ccm. Die Krystalle sind noch schöner ausgebildet, gedrungener als die des l-Salzes und bei einiger Übung gut von jenen zu unterscheiden.

Die Essigestermutterlauge der 3 g d-Salz schied zunächst bei weiterem Stehen 1,8 g fast reines l-Salz in kleinen Krystallen aus und nachher noch 2 g Gemisch. — Die auf 10—20 ccm eingeengte Mutterlauge der 11,2 g lieferte bei ruhigem Stehen dicke Krystalldrusen neben an der Glaswand sitzendem Krystallpulver, die sich durch Auslesen und Absieben gut trennen ließen. Das Pulver (1 g) lieferte bei einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester 0,4 g nahezu reines l-Salz, die Drusen (1,5 g) 0,6 g ganz reines d-Salz in dicken Prismen.

Die beiden oben beschriebenen, so sehr verschieden verlaufenen Versuche beweisen, daß die Trennung der d-Bromcamphersulfonate der spiegelbildisomeren Aminoxyde unter allen Umständen durch Krystallisation und Auslesen möglich ist.

Versetzt man die wäßrige Lösung der Bromcamphersulfonate mit einer kaltgesättigten wäßrigen Pikrin-

Digitized by Google

säurelösung, so fallen die *aktiven Pikrate* als beim Reiben oder Impfen rasch krystallinisch erstarrende Niederschläge aus. Sie schmelzen bei 100—101° nach vorangehendem schwachen Sintern, die Mischprobe etwas höher. Die Drehung in alkoholischer Lösung ist nahezu gleich Null:

0,1971 g *l-Pikrat* aus dem hochschmelzenden d-Bromcampher-sulfonat, in Alkohol zu 10 ccm gelöst, 2 dcm-Rohr. $\alpha_D = -0{,}01°$, $[\alpha]_D = -0{,}25°$, $[M]_D = -1°$. 0,1971 g *d-Pikrat* wie oben: $\alpha_D = +0{,}01°$, $[M]_D = +1°$.

Die *freien Oxyde* drehen in wäßriger Lösung stärker:

0,1183 g l-Pikrat, mit 8 ccm $^1/_{10}$-normal Natronlauge (1 Mol) in Wasser zu 6 ccm gelöst, 2 dcm-Rohr. $\alpha_D = -0{,}12°$, $[M]_D = -12°$. — 0,1183 g d-Pikrat wie oben. $\alpha_D = +0{,}12°$, $[M]_D = +12°$.

Annähernd derselbe Wert ergab sich bei der Untersuchung der d-Bromcamphersulfonate nach Zusatz von Natronlauge:

0,2381 g d-Bromcamphersulfonat des l-Oxyds, mit 5 ccm $^1/_{10}$-normal Natronlauge in Wasser zu 10 ccm gelöst, 2 dcm-Rohr. $\alpha_D = +2{,}54°$, $[M]_D = +254°$. — 0,2381 g Salz des d-Oxyds wie oben. $\alpha_D = +2{,}81°$, $[M]_D = +281°$.

Da die Drehung der d-bromcamphersulfonsauren Salze mit inaktiven Basen durch Zugabe von Natronlauge verringert wird (vgl. S. 278), so findet man den Wert für die Drehung der freien Aminoxyde am besten durch Halbieren der Differenz obiger Werte. So ergibt sich 0,135° oder als $[M]_D$ für die freien Aminoxyde in verdünnter wäßriger Lösung + bezw. − 13,5°.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.]

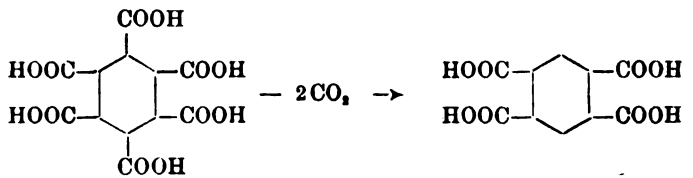
Zur Kenntnis der Mellithsäure, Pyromellithsäure und ihrer Entstehung bei der Oxydation von Kohle;

von *Ernst Philippi.*

(Eingelaufen am 24. Januar 1922.)

Den Anlaß zu den folgenden Arbeiten bot das Bedürfnis nach Pyromellithsäure, die ich zu meinen Arbeiten in der Dinaphthanthracenreihe sowie auch zu andern Synthesen benötigte. Kann man doch mit der Pyromellithsäure die meisten Reaktionen des Phthalsäureanhydrids, aber infolge der vier Carboxylgruppen doppelt ausführen. Zu der Zeit, als jene Arbeiten begonnen wurden (1911), war die Pyromellithsäure im Handel überhaupt nicht, im Laboratorium nur sehr umständlich und kostspielig beschaffbar.

Das Problem der Pyromellithsäuredarstellung ist aufs engste verwoben mit einer bequemen Zugänglichkeit der Mellithsäure; haben doch schon Erdmann[1]) und A. v. Baeyer[2]) erstere aus letzterer durch Abspaltung von 2 Mol Kohlendioxyd gewonnen:



Bei dieser Darstellungsweise ist es im allgemeinen geblieben.

[1]) Journ. prakt. Chem. (1) 52, 432 (1851).
[2]) Ann. Suppl. 7, 1 (1870).

Digitized by Google

Für die Mellithsäure wiederum hat in älteren Zeiten der in der Natur vorkommende Honigstein als Ausgangsmaterial gedient, eine Quelle, die aber infolge der immer seltener gewordenen Funde bald versiegte. Dafür beobachtete man aber das Auftreten von Mellithsäure bei der Oxydation von Kohle mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorat, während sie bei der Oxydation mit Ozon, Sauerstoff oder Druckoxydation mit Luft nicht nachgewiesen werden konnte. Auch durch Oxydation der Seitenketten von tetra- und hexasubstituierten Benzolen mit den im Laboratorium gebräuchlichen Oxydationsmitteln wurde Mellithsäure und Pyromellithsäure wiederholt gewonnen, ohne daß dies zu einer einigermaßen brauchbaren Darstellungsmethode geführt hätte.

Unsere Untersuchungen sollten nun die bisher vorliegenden Literaturangaben nachprüfen, ergänzen und dadurch die Pyromellithsäure zu einer mit den gewöhnlichen Laboratoriumshilfsmitteln rasch und leicht zugänglichen Substanz machen. Da es an einer guten Methode zur Gewinnung von substituierten Pyromellithsäuren, die auf direktem Wege nicht erhältlich sind, fehlte, fiel auch dieses Ziel in den Bereich unserer Versuche.

Dementsprechend gliedert sich die folgende Abhandlung in das Studium der Oxydation von Kohle mit Salpetersäure, mit Schwefelsäure, die Ausarbeitung einer direkten Synthese der Pyromellithsäure aus technischem Xylol und endlich die Synthese von substituierten Pyromellithsäuren.

I.

Die Oxydation von Kohle mit Salpetersäure;

von *Ernst Philippi* und *Gertrud Rie.*

Zunächst galt es, nach einer möglichst einfachen und ergiebigen Darstellungsweise der Pyromellithsäure Umschau zu halten.

Sehr verlockend erschien das im Jahre 1911 an Read Holliday und O. Silberrad in Essex erteilte D.R.P.

Digitized by Google

Nr. 214252, dessen Anspruch dahin lautet, daß feingepulverte Holzkohle mit Salpetersäure so lange gekocht wird, bis eine gelbe bis rotbraune Lösung entstanden ist, und dann die Salpetersäure bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur abdestilliert wird. Der Trockenrückstand, im Gewichte etwas schwerer wie die angewandte Holzkohle, soll Mellithsäure von etwa 90 Proz. Reinheit sein. Die Nacharbeitung des Patentes durch den einen von uns bestätigte zwar die Angaben der beiden Engländer hinsichtlich Farbe und Menge des Rohproduktes; es gelang aber auf keine Weise daraus etwa durch Reinigung über verschiedene Salze Mellithsäure in nennenswerten Mengen zu erhalten. Ebensowenig war dies mit einem von den beiden Herren bereitwiligst zur Verfügung gestellten Originalpräparat möglich.

Da erschienen im Jahre 1914 die Arbeiten von Hans Meyer: „Zur Frage der Konstitution des Kohlenstoffmoleküls“[1]), und H. Meyer und K. Steiner: „Über die Mellithsäure“[2]), in denen ebenfalls die Oxydation von Holzkohle mit Salpetersäure beschrieben wurde. Das Verfahren dieser beiden Forscher unterscheidet sich von dem englischen im wesentlichen dadurch, daß die Salpetersäure nach Beendigung der Reaktion nicht bis zur Trockene des Rückstandes abdestilliert wird, sondern daß nach dem Verjagen nur eines Teiles der Salpetersäure aus der eingeengten Lösung eine erste reinere und dann noch eventuell eine zweite Krystallisation an Mellithsäure gewonnen wird. Zugabe von Vanadinsäure bei der Oxydation als Katalysator soll ebenfalls die Reaktion günstig beeinflussen. Was die Ausbeuten an dieser reineren, aber noch immer aschehältigen Mellithsäure betrifft, so gibt H. Meyer an, daß sie bei Anwendung von Fichtenholzkohle etwa 40 Proz., Buchenholzkohle 15 Proz. der angewandten Kohle erhielten. Im übrigen seien die Aus-

[1]) Monatsh. 35, 163 (1914).

[2]) Monatsh. 35, 475 (1914).

Digitized by Google

beuten recht schwankend, von der Provenienz der Kohle stark abhängig und konvergierten bei verschiedenen Laubholzkohlen, Braunkohle und Steinkohle gegen Null. Was die Reinigung dieser Rohmellithsäure anlangt, so blieben infolge der Unmöglichkeit einer Reinigung über den Ester noch drei Wege übrig: die Reinigung über Salze (das Ammonsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, führt aber nur über das Baryt- oder Silbersalz zu stickstoffreien Produkten), die Krystallisation aus Salpetersäure, oder endlich die Überführung der Rohmellithsäure in ihr Trianhydrid, welch letztere Methode gelegentlich von Meyer und Steiner empfohlen wird Aus den experimentellen Belegen geht aber deutlich hervor, daß die genannten Forscher die Hauptmenge ihres Rohproduktes über das Ammon- und Barytsalz reinigten. Von Interesse für die Beurteilung ihres Rohproduktes sind die von ihnen daraus erhaltenen Mengen an reinem Ammonsalz; sie berichten nämlich darüber folgendermaßen: 1 kg Fichtenholzkohle ergab 480 g Rohmellithsäure, aus der 240—320 g reines mellithsaures Ammonium erhalten wurden. Dies entspricht 120—160 g reiner krystallwasserfreier Mellithsäure, also 12—16 Proz. der angewandten Kohle. 1 kg Buchenholzkohle lieferte zwar auch 400 g Rohmellithsäure, aus der sie aber nur 80 g reines Ammonsalz, entsprechend 40 g Mellithsäure isolieren konnten. In beiden Fällen konnten noch beträchtliche Mengen roher Barytsalze aus den Mutterlaugen gewonnen werden, von denen aber nicht bewiesen ist, daß es sich tatsächlich um mellithsaures Barium handelte. Immerhin konnte daraus bei der Destillation mit Schwefelsäure und Bisulfat Pyromellithsäure in guter Ausbeute erhalten werden.

Soweit die Angaben von H. Meyer und Steiner. Wir entschlossen uns, ebenfalls diesen Weg zu beschreiten, und haben uns im Verlauf unserer Untersuchung etwa 3 kg Rohmellithsäure nach diesem Verfahren hergestellt. Als Kohle verwendeten wir die offizinelle „Carbo ligni

Digitized by Google

depuratus“[1]) der österreichischen Heilmittelstelle, die laut Angaben der Pharmakopoea Austriaca aus Fichtenholzkohle besteht. Die einzige Abweichung gegenüber den Angaben von Meyer und Steiner bestand darin, daß wir an Stelle von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,51 mit solcher vom spez. Gew. 1,48—1,50 arbeiteten, da uns damals eine konzentriertere Säure in großen Mengen nicht zur Verfügung stand. Demgemäß war auch die Zeit bis zum Eintreten einer hellgelben Lösung etwas länger (nämlich statt 4 etwa 6—7 Tage) und wurde auch etwas mehr Säure hierzu benötigt. Unsere Ausbeuten an Rohmellithsäure (erste Krystallisation) betrugen im Mittel etwa 20—25 Proz. der angewandten Kohle, erreichten im günstigsten Falle 35 Proz. Aus den Mutterlaugen konnten wir noch beträchtliche Mengen, im Durchschnitt 10—15 Proz., Rohmellithsäure gewinnen. An den Rohprodukten, die hartnäckig Salpetersäure festhielten und in vacuo bei 160° getrocknet wurden, fiel uns vor allem der hohe Aschengehalt auf, sowie der Umstand, daß die erste Krystallisation nicht hygroskopisch, das Produkt aus den Mutterlaugen aber hygroskopisch war.

Eine orientierende Analyse ergab für die erste Krystallisation (I und II), sowie das Produkt aus den Mutterlaugen (III und IV) folgende Werte:

I. 5,710 mg gaben 7,71 CO_2, 1,355 H_2O und 1,08 Asche.
II. 31,93 mg „ 0,365 cm³ trocknes Stickgas bei 19° und 743 mm Druck.
III. 5,272 mg gaben 8,085 CO_2, 0,71 H_2O und 0,60 Asche.
IV. 11,14 mg „ 0,415 cm³ trocknes Stickgas bei 19° und 725 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_6O_{12}$	Gef. I	II	III	IV
C	42,11	36,86	—	41,84	—
H	1,77	2,65	—	1,50	—
N	—	—	1,31	—	2,42
Asche	—	18,04	—	11,51	—

[1]) Der volle Name der österr. Pharmakopöe lautet: Carbo ligni pini depuratus in frustis.

Digitized by Google

Die namentlich bei dem Produkt aus Mutterlaugen in die Augen fallende Tatsache, daß wir trotz eines Aschengehaltes von 11,5 Proz. und Stickstoffgehaltes von 2,4 Proz. innerhalb der üblichen Fehlergrenzen stimmende Werte für C und H erhielten, lehrt, daß unsere Produkte noch in beträchtlicher Menge Substanzen beigemengt enthalten, die wesentlich kohlenstoffreicher sind, als die Mellithsäure.

Wir gingen nun daran, die Reindarstellung der Mellithsäure aus dem Rohprodukt auf allen drei vorhin skizzierten Wegen zu versuchen, nämlich durch fraktionierte Fällung von Salzen, durch Umkrystallisieren aus Salpetersäure und über das Trianhydrid der Mellithsäure, das sich nach den Angaben von Meyer und Steiner auch aus mellithsaurem Natrium darstellen lassen sollte und bei dem daher keine Störung durch den hohen Aschengehalt zu erwarten war.

Die Reinigung über das Ammonsalz bzw. Barytsalz schlug vollkommen fehl. Wir erhielten zwar manchmal Krystalle des Ammonsalzes, aber stets nur in so geringer Menge, daß an ein Betreten dieses Weges für uns nicht zu denken war. Auch die wiederholte Krystallisation aus Salpetersäure führte uns nicht zum Ziele, nämlich zu einem Schmelzpunkts- und analysenreinen Präparat. Es ist uns unverständlich, daß Meyer und Steiner aus ihrem Rohprodukt durch Krystallisieren aus Salpetersäure direkt zu reinen Präparaten gelangten. Man erhält nämlich solche auch dann nicht, wenn man die Mellithsäure durch Oxydation von hexasubstituierten Benzolderivaten mittels Salpetersäure darstellt, wie wir im Falle der Oxydation von 1,3,5-Trimethyl-2,4-diäthyl-6-acetylbenzol[1]) und Freund und Fleischer bei ihren schönen Indandionarbeiten[2]) beobachteten. Während die für Mellithsäure theoretisch geforderten Werte C: 42,11 und H: 1,77 sind, erhielten Freund und Fleischer bei ihren Analysen C: 43,34, 43,97 und 43,42, H: 2,86, 2,72,

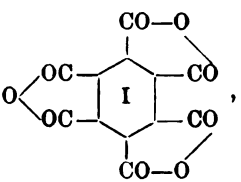
[1]) Monatsh. **42**, 7 (1921).

[2]) Diese Annalen **414**, 22 ff. (1918).

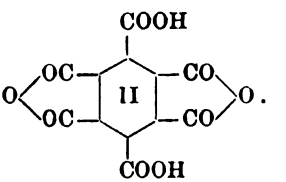
Digitized by Google

2,88, während wir bei unseren reinweißen, aber noch etwas zu tiefen Schmelzpunkt zeigenden Präparaten C: 43,53, 43,07, 43,03, H: 2,34, 2,12, 2,02 fanden. Erst die Reinigung über das Barytsalz lieferte uns ein schmelzpunktsreines Produkt mit den Werten C: 42,43, H: 1,87. Wenn also schon die reinweißen Oxydationsprodukte aus definierten Benzolhexaderivaten sich durch Umkrystallisation aus Salpetersäure nicht reinigen lassen, um wieviel schlechter sind dann die Aussichten bei den gelben, stark verunreinigten Produkten aus Kohle und Salpetersäure!

Wir betraten daher den dritten Weg, nämlich die Anhydrisierung der Mellithsäure. Diesbezüglich geben Meyer und Steiner an, daß man durch Erhitzen der Rohmellithsäure mit Acetylchlorid auf 160° zum Trianhydrid (I), durch Erhitzen mit Thionylchlorid auf die gleiche Temperatur aber zum Dianhydrid (II) gelangt, das vermöge der Parastellung der beiden freien Carboxyle nicht mehr befähigt ist, ein Trianhydrid zu geben.



,



.

Die Reinigung des Trianhydrids sei schwierig, da es in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich nur aus Acetylchlorid unter Druck oder aus sehr viel siedendem Benzoylchlorid umkrystallisieren läßt. Bei Drucken unter 4 mm soll es sublimierbar sein. Unser Rohprodukt, mit Acetylchlorid im Rohr auf 160° erhitzt, ergab zwar glänzende Krystalle, die nach den Angaben mit trockenem Benzol gewaschen, sich aber als zum großen Teil anorganisch erwiesen. Jedenfalls gelang es nicht, daraus bei Drucken unter 4 mm ein Sublimat zu bekommen.

Wir wiederholten also unsere Versuche mit einwand-

Digitized by Google

frei reiner Mellithsäure, die wir uns auf einem anderen Wege dargestellt hatten.[1]) Je 2 g reine, im Vakuum bei 120° getrocknete Mellithsäure wurden mit 10 cm^3 Acetylchlorid auf 150—160° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich viel Chlorwasserstoff, glänzende helle Krystalle waren entstanden, die mit Benzol, in dem sie unlöslich sind, gewaschen und bei 110° in vacuo getrocknet wurden. Die Analyse ergab folgendes:

I. 6,863 mg gaben 11,82 CO_2 und 0,535 H_2O.
II. 6,923 mg „ 12,217 CO_2 und 0,557 H_2O.

	Ber. für		Gef.	
	$C_{12}O_9$	$C_{12}H_2O_{10}$	I	II
C	50,0	47,06	46,97	48,15
H	—	0,65	0,87	0,90

Die gefundenen Werte deuten also auf ein Gemisch zwischen Di- und Trianhydrid hin, über deren Mengenverhältnis sich auf Grund der Elementaranalyse nicht viel aussagen läßt, da ja Zusätze von 10 Proz. der einen oder anderen Substanz noch innerhalb der üblichen Fehlergrenzen liegen. Wir suchten also ein rein chemisches Argument für die Auffassung unseres Produktes als Gemisch beizubringen, was wir dadurch bewerkstelligten, daß wir es nach Friedel-Crafts mit Aluminiumchlorid und einem Überschuß an Benzol in Reaktion brachten. Hierbei müßte aus dem Trianhydrid ein Gemisch von Tribenzoyltricarbonsäuren, aus dem Dianhydrid ein solches von Dibenzoyltetracarbonsäuren entstehen. Tatsächlich gelang es uns, unser Reaktionsprodukt durch fraktionierte Krystallisation in zwei Fraktionen zu zerlegen, die zwar noch nicht einheitlich waren, aber doch bei der Elementaranalyse Werte ergaben, die sich bei der leichter löslichen Fraktion (I, II) den für Dibenzoyltetracarbonsäure verlangten, bei der schwerer löslichen Fraktion (III, IV) den für Tribenzoyltricarbonsäure geforderten, näherten.

[1]) Monatsh. 42, 7 (1921).

Digitized by Google

I. 5,405 mg gaben 13,207 CO_2 und 1,855 H_2O.
II. 6,410 mg „ 14,88 CO_2 und 2,625 H_2O.
III. 7,780 mg „ 18,84 CO_2 und 2,23 H_2O.
IV. 5,800 mg „ 13,985 CO_2 und 2,145 H_2O.

	Ber. für		Gef.			
	$C_{24}H_{14}O_{10}$	$C_{30}H_{18}O_9$	I	II	III	IV
C	62,32	68,96	63,08	63,33	66,08	65,80
H	3,02	3,47	3,63	4,58	3,28	4,14

Eine Carboxylbestimmung durch Titration ergab ebenfalls Werte, die etwa in der Mitte zwischen den von Tri- und Tetracarbonsäuren verlangten lagen.

Wir glauben also damit den Beweis erbracht zu haben, daß beim Erhitzen von reiner Mellithsäure mit Acetylchlorid auf 150—160° im Rohprodukt beide Anhydride nebeneinander entstehen.

Mit diesen Feststellungen war aber noch immer das Problem der Reinigung der aus Kohle und Salpetersäure erhaltenen Rohmellithsäure nicht gelöst. Andererseits konnten wir die Angabe von Meyer und Steiner, daß man aus der Rohmellithsäure bei der Destillation mit Schwefelsäure und Bisulfat Pyromellithsäure in bis zu 30prozentigen Ausbeuten (also in fast ebenso großer Ausbeute wie aus reiner Mellithsäure) erhält, vollauf bestätigen. Dies gilt auch für das eingangs erwähnte, uns von Holliday und Silberrad zur Verfügung gestellte Produkt. Daß aber das rohe Oxydationsprodukt keineswegs Mellithsäure von 90prozentiger Reinheit, wie von Holliday und Silberrad behauptet wird, darstellt, ist sowohl durch unsere Versuche wie auch durch die Resultate Hans Meyers, der ja auch im allergünstigsten Falle nur 16 Proz. der angewandten Kohle an reiner Mellithsäure in Form ihres Ammonsalzes isolieren konnte, klar bewiesen. Bei der Buchenholzkohle sank diese Menge schon auf 4 Proz. herab und andere Kohlensorten gaben noch wesentlich schlechtere Ausbeuten. *Unsere Produkte ergaben überhaupt auf keine Weise irgendwie nennenswerte Mengen an reiner Mellithsäure und erwiesen sich dennoch bei der Verarbeitung auf Pyromellithsäure als vollwertig.*

Digitized by Google

Nach unserer Ansicht ist die einzig mögliche Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch die, daß das aus Kohle und Salpetersäure direkt erhältliche Rohprodukt eben keine Mellithsäure darstellt, sondern ein Gemenge von verschiedenen Benzolpolycarbonsäuren, vornehmlich Mellithsäure, Benzolpentacarbonsäure und Pyromellithsäure, eventuell auch in geringerer Menge noch andere niedrigere Benzolcarbonsäuren. Hierfür sprechen vor allem die bei unserem Rohprodukt gefundenen, in Anbetracht des Asche- und Stickstoffgehalts für Mellithsäure viel zu hoch liegenden Kohlenstoffwerte. Es ist auch ohne weiteres verständlich, daß ein Gemisch derartiger Säuren, die einander chemisch nahe stehen, durch fraktionierte Krystallisation, sei es der Salze oder der freien Säuren, nur schwer in einzelne reine Komponenten trennbar ist. Bei der Destillation mit Schwefelsäure und Bisulfat spalten aber die höheren Polycarbonsäuren, Mellithsäure und Benzolpentacarbonsäure, Kohlendioxyd unter Pyromellithsäurebildung ab und man erhält auf diesem Wege ein einheitliches Reaktionsprodukt. Die Widersprüche zwischen den Angaben von Meyer und Steiner und unseren Resultaten hinsichtlich der Reinigungsmöglichkeit des Rohproduktes erklären sich aber zwanglos durch die Annahme, daß das gegenseitige Mengenverhältnis der einzelnen Benzolpolycarbonsäuren variabel und durch geringfügige experimentelle Details bedingt ist, die wir gegenwärtig noch nicht meistern können. Meyer und Steiner hatten offenbar ein Rohprodukt in Händen, das an Mellithsäure reicher war wie unseres. Den Grund hierfür glauben wir aber weniger in der Art der angewandten Kohle suchen zu müssen, sondern wir denken, daß hierfür die Art der Ausführung der Oxydation, z. B. die Konzentration der Salpetersäure und damit die Temperatur verantwortlich sind, welche Ansicht durch die weiter unten beschriebene Oxydation von Kohle mit Schwefelsäure wesentlich gestützt wird.

Digitized by Google

II.

Die Oxydation von Kohle mit Schwefelsäure;

von *Ernst Philippi* und *Richard Thelen*.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle ist schon lange bekannt und diente zur Darstellung von schwefliger Säure; dabei wurde auch die Entstehung einer kleinen Menge einer „sublimierenden" organischen Substanz beobachtet.[1]) Während aber die früheren Beobachter den hierbei verbleibenden, wenig einladenden schwarzen und kohligen Rückstand nicht näher untersucht hatten, beschäftigte sich als erster A. Verneuil[2]) mit demselben. Es gelang ihm daraus in umständlicher und langwieriger Weise durch fraktionierte Krystallisation und Fällung Benzolpolycarbonsäuren zu isolieren, von denen er Mellithsäure, Benzolpentacarbonsäure und Pyromellithsäure in beträchtlicheren Mengen, nämlich von je 1—2 Proz. der angewandten Kohle nachweisen konnte. Was die Mengenverhältnisse von Kohle und Schwefelsäure anlangt, so verwendete er geringere Mengen Schwefelsäure als der summarischen Oxydationsgleichung

$$C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

entspricht, nämlich statt 1633 g nur 1400 g auf je 100 g Kohle. Denn die Bildung der Polycarbonsäuren erscheint ihm abhängig von dem Mengenverhältnis der Schwefelsäure und von der Temperatur, bei der sich die Reaktion vollzieht. Die Hauptreaktion verläuft bis 280°, gegen Ende steigt die Temperatur auf 300°. Nach sechsstündiger Oxydationszeit wiegt der Kolbeninhalt 90—100 g. Hält man diese Grenzen nicht ein, so hat dies ein Verbrennen des Produkts zur Folge und man erhält keine Benzolpolycarbonsäuren. Soweit die Angaben Verneuils.

Daß man beim Erhitzen von Kohle mit Schwefelsäure und darauffolgender Destillation mit Bisulfat kleiner Mengen

[1]) Bull. soc. chim. [2] 2, 413.

[2]) Compt. rend. 118, 195 (1894); 132, 1342 (1901). Bull. soc. chim. 25, 684 (1901).

Digitized by Google

von Pyromellithsäure darstellen kann, hat auch schon Scholl beobachtet (Privatmitteilung), und H. Meyer erwähnt in seinen Arbeiten über die Pyromellithsäure (a. a. O.), daß man sich auf diesem Wege die Pyromellithsäure rasch und bequem in Ausbeuten von 1—2 Proz. der angewandten Kohle darstellen kann.

In Verfolgung des bereits in der vorangehenden Arbeit skizzierten Gedankenganges, nämlich daß alle drei erwähnten Benzolpolycarbonsäuren bei der Destillation in Pyromellithsäure übergehen und man dabei den Vorteil hat, ein einheitliches Reaktionsprodukt zu fassen, gingen wir daran, die Verneuilsche Reaktion näher zu studieren. Unser Ziel war, durch Variation der Verneuilschen Oxydationsbedingungen in bezug auf Menge und Konzentration der Schwefelsäure, Zeit und Temperatur, sowie Zugabe eines Katalysators auf rein empirischem Wege festzustellen, welche maximale Ausbeute an Pyromellithsäure sich eigentlich dabei erreichen ließe. Schon die ersten Versuchsreihen ergaben, daß als geeignetste Konzentration der Schwefelsäure eine Säure vom spez. Gew. 1,76—1,80 in Betracht kommt; stärkere Säure, etwa Oleum mit bedeutendem Anhydridgehalt, eignet sich nicht. Das von Verneuil angewandte Mengenverhältnis von Kohle 1:14 erwies sich als noch immer zu hoch. Die besten Ausbeuten wurden bei dem Verhältnis 1:12 erhalten. Über den Einfluß

Menge der Holzkohle	Schwefelsäure		Katalysator	Gesamtdauer der Oxydation in Stunden	Erreichte maximale Temperatur	Ausbeute an Pyromellithsäure (Exsiccator trocken)
	Menge	spez. Gew.				
100 g	1200 g	1,785	—	$6^3/_4$	300°	4,9 g
100 g	1200 g	1,785	—	6	315°	6,6 g
100 g	1200 g	1,785	Hg	$6^1/_2$	300°	6,3 g
100 g	1200 g	1,785	Hg	$5^1/_2$	315°	8,2 g

Digitized by Google

der Temperatur und der Zugabe eines Tropfens Quecksilber als Katalysator orientiert am besten ein Blick auf vorstehende kleine Tabelle.

Damit war es gelungen, ein Verfahren zur Darstellung von Pyromellithsäure auszuarbeiten, das an Ausbeuten in bezug auf die angewandte Kohle ungefähr dasselbe leistete, wie die Oxydation mit Salpetersäure, jener gegenüber aber bedeutende Vorzüge in bezug auf Raschheit, Bequemlichkeit und Säureersparnis besitzt. Man braucht für je 100 g Kohle nur 1200 g rohe konz. Schwefelsäure gegenüber fast 2000 g rauchender Salpetersäure und gelangt statt in 4—7 Tagen schon nach einem Tage zum Ziel. Außerdem vermeidet man die recht unangenehme Entfernung hartnäckig anhaftender Salpetersäure durch Trocknen im Vakuum bei 160°, wobei es zur Entzündung und Verpuffen einzelner Chargen kommt, was natürlich die Gesamtausbeute stark beeinträchtigt.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren wurden im hiesigen Laboratorium einige hundert Gramm Pyromellithsäure von verschiedenen Experimentatoren hergestellt und damit seine allgemeine Brauchbarkeit erwiesen. Hierbei zeigte sich, daß die Ausbeute von etwa 8 g zwar öfters erreicht, aber nie wesentlich überschritten wurde und die Durchschnittsausbeuten bei einiger Übung 6—7 g betrugen.

Darstellung von Pyromellithsäure.

1200 g rohe konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,76 bis 1,80) werden mit 100 g fein gepulverter Holzkohle „Carbo ligni depuratus“ auf 315° in einem Rundkolben erhitzt. Ein mit einer Schutzhülse umgebenes Thermometer, welches in den Kolben taucht, zeigt die Temperatur während des ganzen Oxydationsvorganges an. Als Katalysator wird ein Tropfen metallischen Quecksilbers zugesetzt. Die Temperatur wird innerhalb 3 Stunden allmählich bis gegen 250° gesteigert. Nach der dritten Stunde wird sie bis 315° erhöht und zwar so, daß inner-

Digitized by Google

halb einer Stunde 290—300° erreicht werden. Maßgebend für die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung ist der mitunter recht heftige Verlauf der stark schäumenden Reaktion, wobei ein Überschäumen verhindert werden muß. Auf der Temperatur 310—315° wird so lange gehalten, bis das nunmehr ruhige, kleine Bläschen bildende Schäumen einem starken Spritzen, Blasenwerfen und Aufblähen der Reaktionsmasse Platz macht. Am Kolbenhals beginnen sich dann weiße, nadelförmige Krystalle von Pyromellithsäureanhydrid anzusetzen. Die Reaktion im Kolben wird nun unterbrochen, der Kolbeninhalt mit möglichst wenig Wasser in eine Retorte gespült und 30—40 g Kaliumbisulfat hinzugefügt. Hierauf destilliert man die Pyromellithsäure in eine mit Wasser gefüllte Vorlage über. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 6—7 g Pyromellithsäure (im Exsiccator getrocknet).

Anhang.

Herr Heinrich Butterweck hat am hiesigen Institut die Verneuilsche Reaktion auch noch auf andere Substanzen übertragen. Er untersuchte natürliche Braunkohlen und Steinkohlen und stellte fest, daß sie bei der Oxydation mit Schwefelsäure annähernd die gleichen Ausbeuten an Pyromellithsäure lieferten wie Holzkohle. Auch „Schwefelsäurekohlen", die er durch Erhitzen von rein aliphatischen Körpern, wie Cellulose, Stärke, Paraffin und Glycerin mit Schwefelsäure darstellte, verhielten sich ebenso. Dies spricht dafür, daß für das endliche Auftreten von Benzolpolycarbonsäuren keine präformierten Ringsysteme nötig sind. Graphit, Tierkohle und Kienruß erwiesen sich gegen Schwefelsäure derart widerstandsfähig, daß auch nach längerem Kochen mit Schwefelsäure schließlich fast das ganze Ausgangsmaterial und die ganze Schwefelsäure wiedergewonnen werden konnten.

Eine Ergänzung zu diesem Kapitel bilden endlich.

Digitized by Google

die Beobachtungen H. Schrötters[1]), daß auch aus Cholesterin, Cholalsäure und Terpenen beim Erhitzen mit Schwefelsäure Benzolpentacarbonsäure gebildet wird.

III.

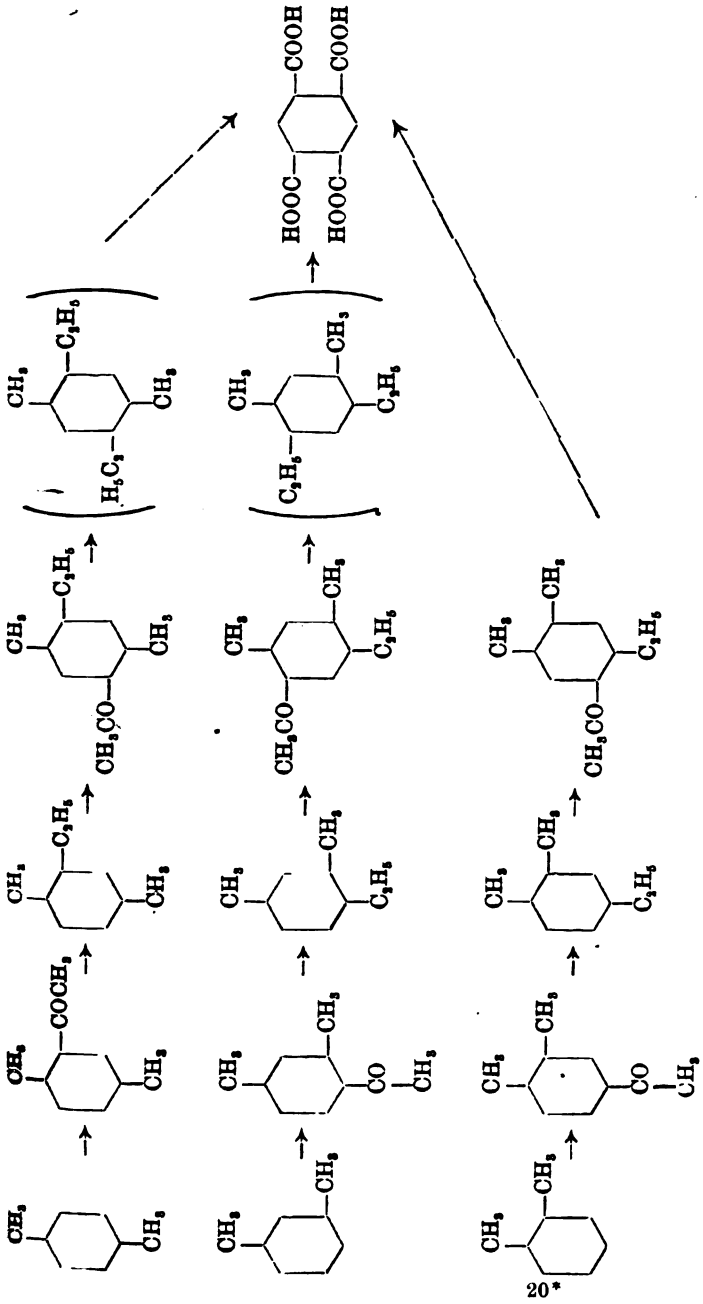
Synthese der Pyromellithsäure aus technischem Xylol;

von *Ernst Philippi, Reinhard Seka* und *Norbert Froeschl.*

Während die vorangegangenen Abschnitte die Entstehung von Mellithsäure und Pyromellithsäure bei der Oxydation von Kohle durch Salpetersäure und Schwefelsäure zum Gegenstand haben, soll im folgenden über Versuche berichtet werden, die zu einer Synthese der Pyromellithsäure aus technischem Xylol führten. Versuche, die Pyromellithsäure durch Oxydation der Seitenketten von entsprechend konstituierten tetrasubstituierten Benzolen zu gewinnen, sind schon öfter, z. B. mit dem Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) gemacht worden. In neuerer Zeit haben Freund und Fleischer[2]) eine neue Darstellungsweise der Pyromellithsäure veröffentlicht, die vom p-Xylol ausging, das, acetyliert, zum 1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol reduziert, hierauf in 5-Stellung neuerlich acetyliert und schließlich mit Salpetersäure im Rohr zu Pyromellithsäure oxydiert wurde. Diese Synthese hat aber den Nachteil der Schwerzugänglichkeit bzw. des hohen Preises von reinem p-Xylol. Ihre Übertragung auf das technische Xylol, das bekanntlich zum allergrößten Teile aus m-Xylol und nur zu etwa 5—10 Proz. p- und 2—6 Proz. o-Xylol besteht, war von den genannten Autoren offenbar deshalb nicht versucht worden, weil sich in der Literatur eine von Victor Meyer[3]) stammende Angabe findet, daß bei der Acetylierung von m-Xylol nach Friedel-Crafts außer dem 1,3-Dimethyl-4-acetylbenzol noch ein in 2-Stellung acetyliertes Diacetyl-

[1]) Monatsh. **29**, 245, 395, 749 (1908).
[2]) Diese Annalen **414**, 5 ff. (1918).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2566 (1896).

Digitized by Google



Digitized by Google

xylol als Nebenprodukt entstehen soll, während aus theoretischen Gründen vermöge des nach o- oder p-Stellung orientierenden Einflusses der Substituenten bei den drei isomeren Xylolen vorstehender Reaktionsverlauf bei der stufenweisen Acetylierung zu erwarten ist.

Es müßten also unter der Voraussetzung dieses Reaktionsverlaufes schließlich alle drei isomeren Dimethyläthylacetylbenzole als einheitliches Oxydationsprodukt Pyromellithsäure liefern.

Wir untersuchten zuerst den Reaktionsverlauf beim m-Xylol. Er entsprach tatsächlich unseren Erwartungen und es resultierte als einziges Oxydationsprodukt Pyromellithsäure, die außer durch den Schmelzpunkt und die Analyse, noch durch Überführung in ihr Anhydrid charakterisiert wurde. Hierbei stellten wir fest, daß die Acetylierung beim m-Xylol wesentlich leichter verläuft wie beim p-Xylol und daß daher auch auf diesem Wege eine Anreicherung des p-Xylols im technischen Xylol erreicht werden kann. Auch das technische Xylol ergab uns schließlich als einziges Oxydationsprodukt Pyromellithsäure. Die Untersuchung des Acetylierungsverlaufes an reinem o-Xylol steht noch aus, und es bleibt daher vorläufig die Frage offen, ob das alleinige Auftreten der Pyromellithsäure im Falle des technischen Xylols durch einen Reaktionsverlauf im Sinne obiger Formelbilder bedingt ist, oder ob sich anders konstituierte, aus dem o-Xylol stammende Substitutionsprodukte infolge ihrer geringen Menge nicht bemerkbar machen.

Versuche.

1,3-Dimethyl-4-acetylbenzol (aus reinem m-Xylol von Kahlbaum).

80 g Aluminiumchlorid werden mit Schwefelkohlenstoff überschichtet und im Verlauf von $^3/_4$ Stunden ein Gemisch von 100 g m-Xylol und 75 g Acetylchlorid zugegeben. Die Reaktion tritt entweder von selbst ein

Digitized by Google

oder wird bei absolut trockenem Aluminiumchlorid (wie dies bei einem Präparat von den Wacker-Werken in Burghausen bisweilen vorkam) durch Zugabe eines Tropfens Wasser in Gang gebracht. Bisweilen war die Reaktion auch so heftig, daß gekühlt werden mußte. Hierauf wurden unter Umschütteln noch 20 g Aluminiumchlorid allmählich eingetragen. Nach längstens $1^1/_2$ Stunden muß die Reaktion unterbrochen werden, da sonst Verharzung eintritt. Nun erfolgt die Aufarbeitung in normaler Weise, wobei man beachten muß, daß bei der Wasserdampfdestillation mit dem unveränderten m-Xylol auch nicht unbeträchtliche Mengen des Ketons (6—8 g) übergehen. Das Rohprodukt geht zwischen 225—240° über, bei nochmaliger Destillation siedet es bei 227—230°. Es erstarrt noch nicht bei −20°. Die Konstitution wurde bereits durch Klaus[1]) durch die Oxydation zur m-Xylylsäure als 1,3-Dimethyl-4-acetylbenzol bewiesen.

5,90 mg gaben 17,52 CO_2 und 4,42 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gef.
C	81,03	81,01
H	8,17	8,38

Ausbeute 64 g reines Keton aus je 100 g m-Xylol.

1,3-Dimethyl-4-äthylbenzol.

Die Reduktion des obigen Ketons erfolgte nach Clemmensen[2]), die Aufarbeitung in normaler Weise. Das Rohprodukt siedet zwischen 180—200°, das reine bei 184° (unkorr.)

5,47 mg gaben 17,91 CO_2 und 5,39 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}$	Gef.
C	89,52	89,33
H	10,48	11,03

Ausbeute 25 g reiner Kohlenwasserstoff aus 30 g Keton, d. i. 88 Proz. d. Th.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 230 (1886).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1837 (1913).

Digitized by Google

1,3-Dimethyl-4-äthyl-6-acetylbenzol.

Die Acetylierung erfolgte in derselben Weise wie beim m-Xylol; die Mengenverhältnisse waren diesmal 50 g Dimethyläthylbenzol, 30 g Acetylchlorid und im ganzen 50 g Aluminiumchlorid. Das Rohprodukt ging bei 20 mm Druck von 130—170° über, bei wiederholter Destillation unter demselben Druck bei 140—150°. Bei starkem Abkühlen erstarrte es zu farblosen Nadeln, die nach dem Abpressen auf Ton bei 27° schmolzen.

5,79 mg gaben 17,38 CO_2 und 4,88 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O$	Gef.
C	81,76	81,91
H	9,15	9,31

Ausbeute 22 g reines Produkt, d. i. 64 Proz. d. Th.

1,3-Dimethyl-4,6-diäthylbenzol.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte aus Gründen, die im Abschnitt IV der Arbeit angegeben werden. Die Reduktion erfolgte wieder nach Clemmensen. Das Rohprodukt zeigte bei 15 mm Druck den Siedep. 100—110°, das reine beim selben Druck 105°. Es erstarrte nicht bei −20°.

5,78 mg gaben 18,77 CO_2 und 5,84 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{18}$	Gef.
C	88,82	88,59
H	11,18	11,31

Ausbeute 11,5 g Kohlenwasserstoff aus 20 g Keton, d. i. 62 Proz. d. Th.

Oxydation des 1,3-Dimethyl-4-äthyl-6-acetylbenzols zu Pyromellithsäure.

Je 2 g Keton wurden mit 7 cm^3 Salpetersäure (spez. Gew. 1,32) und 2 cm^3 Wasser 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 130° erhitzt. Nach dem Verjagen der Salpetersäure durch Eindampfen mit Wasser verblieb ein in Wasser fast unlöslicher Rückstand. Nach dem Umkry-

Digitized by Google

stallisieren aus Eisessig zeigte er den Schmelzp. 266° (unkorr.), der sich auch nach dem Sublimieren nicht änderte. Die Analyse deutet auf eine 1,3-Dimethyl-4,6-benzoldicarbonsäure hin.

I. 6,065 mg gaben 13,69 CO_2 und 3,04 H_2O.
II. 6,32 mg (sublimiert) gaben 14,27 CO_2 und 2,60 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	61,84	61,58	61,60
H	5,19	5,60	4,61

Daraus geht hervor, daß die angewandten Reaktionsbedingungen noch nicht energisch genug waren, um die totale Oxydation zur Pyromellithsäure zu bewirken. Es wurden daher auf je 2 g Keton 10 cm^3 Salpetersäure (spez. Gew. 1,32) unverdünnt angewandt und die Temperatur bis 200° gesteigert. Nun resultierte ein in Wasser lösliches Reaktionsprodukt, das sich als Pyromellithsäure erwies. Der Identitätsnachweis wurde außer durch den Schmelzpunkt und die Analyse auch noch durch die Überführung in das Pyromellithsäureanhydrid erbracht, um jede Verwechslung mit isomeren Benzoltetracarbonsäuren auszuschließen.

Analyse des aus Wasser umkrystallisierten Produktes vom Schmelzp. 264°:

6,62 mg gaben 11,42 CO_2 und 1,98 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_6O_8$	Gef.
C	47,25	47,06
H	2,38	3,22

Analyse nach der Anhydrisierung mit Essigsäureanhydrid:

5,925 mg gaben 11,95 CO_2 und 0,73 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_2O_6$	Gef.
C	55,05	55,02
H	0,92	1,37

Ausbeute im Durchschnitt 2,3 g Pyromellithsäure aus 2 g Keton, d. i. etwa 80 Proz. d. Th.

Digitized by Google

Technisches Xylol.

Das käufliche Xylol wird fraktioniert und das von 137—142° übergehende Destillat verwendet. Es empfiehlt sich die Acetylierung derartig zu bewerkstelligen, daß man an stelle des Schwefelkohlenstoffes als Verdünnungsmittel einen Überschuß des Xylols verwendet. Da das m-Xylol von allen drei Isomeren am leichtesten acetyliert wird, so erreicht man dadurch, daß man im wesentlichen nur das Acetylprodukt des m-Xylols erhält. Die Trennung vom überschüssigen Xylol bei der Aufarbeitung erfolgt durch Destillation, wobei die Siedepunkte der einzelnen Acetylxylole folgendermaßen liegen: m-Acetylxylol 228°, p- bei 224—225[1]) und o- nach den Angaben von Claus[2]) bei 243°.

Die Reduktion und zweite Acetylierung verläuft vollkommen analog wie beim m-Xylol, ebenso die Oxydation mit Salpetersäure. Die Pyromellithsäure wurde in Form ihres Anhydrids vom Schmelzp. 283° analysiert.

6,87 mg gaben 13,85 CO_2 und 0,88 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_2O_6$	Gef.
C	55,05	55,12
H	0,92	1,47

IV.

Synthese von substituierten Pyromellithsäuren;

von *Ernst Philippi*, *Reinhard Seka* und *Lilly Robinson.*

Die Pyromellithsäure hat die Eigenschaft, sich an den beiden noch am Benzolkern haftenden Wasserstoffen nicht direkt substituieren zu lassen. Wenigstens konnten wir in der Literatur keine diesbezüglichen Angaben finden. Der einzige, der substituierte Derivate der Pyromellithsäure beschrieben hat, war J. U. Nef[3]), der über Nitro-, Amino- und Chinonderivate dieser Säure berichtet.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1856 (1885).
[2]) Journ. prakt. Chem. 41, 409 (1890).
[3]) Diese Annalen 237, 19 ff. (1889).

Digitized by Google

Sein Ausgangsmaterial war die Dinitropyromellithsäure, die er durch Nitrieren von Durol bzw. Durylsäure und darauffolgende Oxydation der Seitenketten erhielt; infolge der Schwerzugänglichkeit des Durols kommt aber dieser Synthese wohl keinerlei praktische Bedeutung zu. Die im Vorangehenden beschriebene stufenweise Acetylierung des Xylols, die schließlich zum Dimethyldiäthylbenzol führt, schien uns geeignet, diesen Übelstand zu beseitigen und auch die substituierten Pyromellithsäuren relativ leichter zugänglich zu machen.

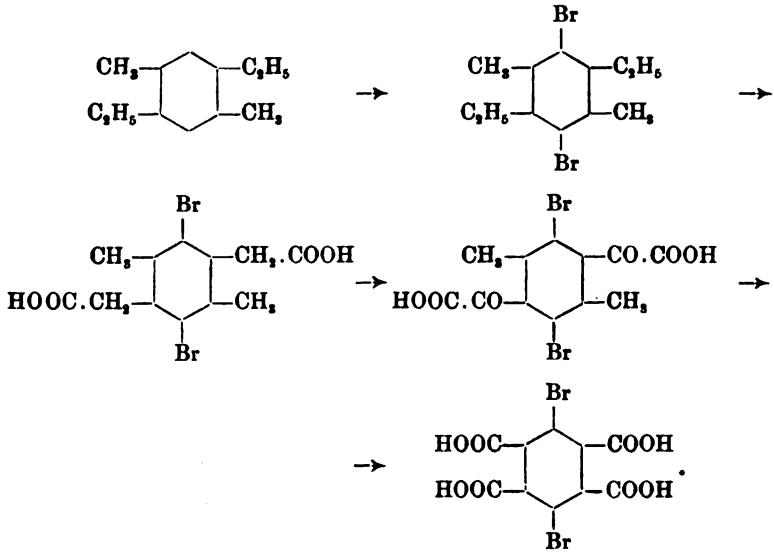
Als Grundlage für unsere Versuche wählten wir das 1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzol bzw. das 1,4-Dimethyl-2,5-diäthylbenzol, die auf dem von Freund und Fleischer[1]) angegebenen Wege dargestellt wurden. Bei der Nitrierung dieser Substanzen stießen wir aber auf unerwartet große experimentelle Schwierigkeiten, die sich auch dadurch nicht beheben ließen, daß wir die größtenteils öligen, inhomogenen Nitrierungsprodukte gleich weiter zu den nitrierten Pyromellithsäuren oxydierten. Wohl konnten wir das symmetrische 1,4-Dinitro-2,5-dimethyl-3,6-diäthylbenzol, die Mononitro- und die Dinitropyromellithsäure isolieren, doch war die Reinigung der einzelnen Substanzen und die schließlichen Ausbeuten derart unerfreulich, daß wir diesen Weg aufgaben. Wir erklären diesen Mißerfolg damit, daß auch bei Anwendung möglichst starker Salpetersäure und einer -10^0 nicht übersteigenden Temperatur stets neben der Nitrierung schon gleichzeitig teilweise Oxydation der Seitenketten erfolgt. Parallel mit dem Auftreten von Carboxylgruppen wird aber wieder die Nitrierung erschwert, die ja bei der Pyromellithsäure selbst überhaupt nicht zu erzwingen ist.

Wesentlich erfreulicher gestaltete sich aber die Bromierung von 1,4-Dimethyl-2,5-diäthylbenzol, die uns glatt zur Dibrompyromellithsäure führte, wobei wir auch

[1]) Diese Annalen 414, 5 (1918).

Digitized by Google

den Reaktionsmechanismus der Oxydation im Sinne folgender Formelbilder verfolgen konnten:



Versuche.

Nitrierung von 1,4-Dimethyl-2,5-diäthylbenzol.

Bei den ersten Versuchen, bei denen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 verwendet, teils nur unter Wasserkühlung, teils bei -10° gearbeitet wurde, resultierten bloß ölige Produkte, aus denen sich krystallisierte Substanzen nicht isolieren ließen. Folgende Arbeitsweise führte schließlich allerdings in sehr schlechter Ausbeute zu symmetrisch konstituierten 1,4-Dinitro-2,5-dimethyl-3,6-diäthylbenzol.

2 g Kohlenwasserstoff wurden unter Wasserkühlung zu 10 g Salpetersäure (D. 1,49) eintropfen gelassen und dann noch 8 g der gleichen Salpetersäure hinzugefügt. Schließlich wurde 3 Stunden am Wasserbad erhitzt. Auf Eis gegossen fällt das Nitrierungsprodukt in gelben Flocken aus, die abfiltriert, auf Ton abgepreßt und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Digitized by Google

Schließlich resultierte ein Produkt vom Schmelzp. 100° (unscharf unter Verfärbung nach vorangehendem Erweichen).

4,310 mg gaben 0,441 cm³ trocknes Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_4N_2$	Gef.
N	11,11	11,60

Nitrierung von 1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzol.

Diese führte trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen nicht zu einheitlichen, definierten Körpern. Es gelang zwar, krystallisierte Produkte zu fassen und ihren Schmelzpunkt durch häufiges Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln bis 159 bis 162° hinaufzutreiben. Die Elementaranalysen ergaben aber stets Werte, die mit keiner rationellen Bruttoformel in Einklang zu bringen waren.

Mononitro- und Dinitropyromellithsäure

durch Nitrierung von 1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzol und unmittelbare Oxydation des Rohproduktes mit Salpetersäure unter Druck.

Unsere zahlreichen Versuche in dieser Richtung wollen wir in Anbetracht ihres dürftigen Ergebnisses nur kurz wiedergeben. Sie führten zur Erkenntnis, daß gleichzeitig mit der Nitrierung stets auch schon Oxydation der Seitenketten erfolgte und daher keine einheitlichen Produkte entstehen.

Nitriert man mit der fünffachen Menge Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und geht bei der Oxydation im Rohr bis 160—170°, so läßt sich nach der Reinigung über das Kalksalz und wiederholtem Umkrystallisieren eine Substanz isolieren, deren Analyse auf Mononitropyromellithsäure hinweist:

I. 7,62 mg gaben 10,88 CO_2 und 1,30 H_2O.

II. 5,58 mg „ 0,196 cm³ trocknes Stickgas bei 22° und 749 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_5O_{10}N$	Gef.
C	40,14	38,95
H	1,69	1,91
N	4,68	4,01

Die Schmelzpunkte lassen sich als Kriterium der Reinheit nicht verwenden, da, wie auch I. U. Nef (a. a. O.) angibt, nitrierte Pyromellithsäure sich bei 208° unter Verfärbung allmählich zersetzt.

Zur Darstellung der Dinitropyromellithsäure ist ein großer Überschuß an Salpetersäure (die 10—12fache Menge der zu nitrierenden Substanz) erforderlich, und die Temperatur muß zur Oxydation bis 190° gesteigert werden. Hierbei ist wiederholtes Herauslassen des enormen Druckes erforderlich. Unter Verlust eines großen Teiles der Substanz tritt tiefgreifende Zersetzung ein. Schließlich erhielten wir die Dinitropyromellithsäure als schwach gelbes Krystallpulver, das beim Erhitzen von 190—200° unter Zersetzung schmolz, während I. U. Nef 208—225° als Zersetzungspunkt angibt.

I. 8,035 mg gaben 10,24 CO_2 und 1,00 H_2O.
II. 5,845 mg „ 7,55 CO_2 und 1,05 H_2O.
III. 2,785 mg „ 0,206 cm^3 trocknes Stickgas bei 26° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_4O_{12}N_2$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	34,88	34,94	35,24	—
H	1,17	1,39	2,01	—
N	8,16	—	—	8,46

Endlich möchten wir noch erwähnen, daß wir im Verlaufe unserer Untersuchung auch eine Substanz erhielten, welche die von I. U. Nef für seine Dinitropyromellithsäure angegebene Zersetzungstemperatur zeigte. Weder diese Zersetzungstemperatur noch die elementare Zusammensetzung dieser Substanz änderte sich durch wiederholtes Umkrystallisieren oder Erhitzen mit Salpetersäure unter Druck auf 160—170°. Die Elementaranalysen der einzelnen Fraktionen lieferten stets an-

Digitized by Google

nähernd konstante Werte (C 42,14 Proz., 41,71 Proz., 42,21 Proz.; H 2,03 Proz., 1,66 Proz., 3,38 Proz.; N 7,78 Proz., 7,04 Proz., 6,92 Proz., 6,83 Proz.), die wir aber mit keiner einigermaßen befriedigenden Strukturformel in Einklang zu bringen vermögen.

1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-3,6-diäthylbenzol.

100 cm^3 Salpetersäure, D. 1,4, werden mit 100 cm^3 Ligroin, Siedep. 80°, in dem 6 g Dimethyldiäthylbenzol gelöst sind, überschichtet, in einer Eis-Kochsalzkältemischung gekühlt und 60 g Schwefelbromür hinzutropfen gelassen. Anfangs mußte die Reaktion durch Eintauchen in lauwarmes Wasser eingeleitet, dann aber bald durch Kühlen auf −15° gemäßigt werden; nach $2^1/_2$stündiger Einwirkung wurden die beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt, das Ligroin durch Schütteln mit Alkalilauge vom überschüssigen Brom befreit, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es resultierte eine gelbliche Lösung, die neben dem Bromkörper noch Schwefel und Bromkalium enthielt. Das Ligroin wurde verjagt und die hinterbleibende, gelbe Krystallmasse nach folgender Methode gereinigt. Zuerst wurde aus Eisessig umkrystallisiert; das nunmehr erhaltene Produkt, das noch immer Kaliumbromid und Schwefel enthielt, von diesen durch wiederholtes Aufnehmen in absoluten Äther befreit. Nach dem Eindunsten des Äthers erhielten wir schließlich das 1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-3,6-diäthylbenzol in langen, weißen, schwach riechenden Nadeln. Es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Äther, Ligroin leicht löslich; aus Eisessig umkrystallisiert, zeigte es den Schmelzp. 81—82° (unkorr.).

6,765 mg gaben 11,23 CO_2 und 3,02 H_2O.
5,44 mg „ 6,415 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{16}Br_2$	Gef.
C	45,02	45,29
H	5,03	5,00
Br	49,95	50,18

Digitized by Google

Oxydativer Abbau des 1,4-Dibrom-2,5-dimethyl-3,6-diäthylbenzols.

1 g Dibromdimethyldiäthylbenzol wird in einem Einschmelzrohr mit 4 cm^3 Salpetersäure (spez. Gew. 1,35) 2 Stunden auf 140° erhitzt; der starke Druck nach dem Abkühlen herausgelassen, hierauf 4 Stunden auf 160° erhitzt. Beim Öffnen zeigt es sich, daß die Substanz in kleinen, zu Drusen vereinigten Nadeln ausgefallen ist, die in Wasser unlöslich sind. Es werden noch 2 cm^3 Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) hinzugefügt und neuerdings 2 Stunden auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird durch dreimaliges Eindunsten am Wasserbad von der Salpetersäure befreit. Es hinterbleibt eine weiße Masse, deren Aufarbeitung folgendermaßen vor sich ging: es wird mit Wasser aufgekocht und vom Ungelösten abfiltriert.

Der ungelöste Rückstand, eine schwach gelblich gefärbte, in Nadeln krystallisierte Substanz, wird aus Äther umkrystallisiert; sie zeigt nach dem Trocknen im Vakuum bei 120° keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt sich von 180° an unter Zersetzung dunkel zu färben. Wie aus den Analysen hervorgeht, ist es die *1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol-3,6-diessigsäure.*

I. 6,09 mg gaben 8,41 CO_2 und 1,41 H_2O.
II. 6,615 mg „ 9,38 CO_2 und 1,87 H_2O.
III. 7,09 mg „ 6,99 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_4Br_2$	Gef. I	II	III
C	37,91	37,67	38,68	—
H	3,19	2,59	3,18	—
Br	42,07	—	—	41,95

Das Filtrat von der in Wasser unlöslichen 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol-3,6-diessigsäure zeigte nun folgende Eigenschaften: Beim Abkühlen fiel ein Öl aus, das durch mehrmaliges Ausäthern extrahiert werden konnte. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung fielen beim Einengen des Äthers feine Krystallnadeln

Digitized by Google

aus. Sie wurden aus Äther umkrystallisiert und zeigten den Schmelzp. 232° (unkorr.). Es ist die *1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol-3,6-diketocarbonsäure.*

6,355 mg gaben 8,27 CO_2 und 1,01 H_2O.
5,93 mg „ 5,45 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_8O_6Br_2$	Gef.
C	35,30	35,50
H	1,98	1,78
Br	39,19	39,12

Die wäßrige Lösung wird nach dem Ausäthern eingedampft: es hinterbleibt ein weißer, hygroskopischer Rückstand, der bei 105° im Vakuum getrocknet wurde. Zur Reinigung wurde er mit wenig Wasser aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert und im Vakuum eindunsten gelassen; hierbei schieden sich stark hygroskopische, leicht zerfließliche, rosettenartige Krystalle ab. Zur weiteren Reinigung wird in Äther gelöst, abfiltriert, der Äther eingedunstet und im Vakuum bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schmelzpunkt: bei 170° beginnt unter Dunkelfärbung eine Veränderung vor sich zu gehen, zwischen 215 und 220° wird die Substanz unter Verkohlung flüssig, um sich über 230° unter lebhafter Gasentwicklung zu zersetzen.

Die Analyse erweist diesen Körper als *Dibrompyromellithsäure*:

6,310 mg gaben 6,80 CO_2 und 0,71 H_2O.
5,65 mg „ 5,105 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_4O_8Br_2$	Gef.
C	29,14	29,40
H	0,97	1,00
Br	38,80	38,45

(Geschlossen am 18. Mai 1922.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Register

über

Band 425, 426, 427 und 428,

bearbeitet von *E. Weitz.*

Sachregister.

A.

Absorption s. Adsorption.

Acetaldehyd, Bildg. bei Einw. v. C_2H_2 auf Pyrit, Steinkopf **428**, 127.

Aceton, Bildg. bei Einw. v. C_2H_2 auf Pyrit, Steinkopf **428**, 130.

Acetylen, Einw. v. — auf Pyrit, Steinkopf **428**, 123 ff., 146: Bildg. v. Methan 125, Butadien (-1,3) 126, Acetaldehyd 127, — -Homologe, Aceton 130, Benzol (u. Homol.) 131, 144, Thiophen u. Homologe (s. d.) 133 ff.

Acylmalonsäuren s. Malonsäure.

Adsorption, (u. Elution) des Invertins: an Subst. d. Hefezelle, Willstätter-Racke **425**, 4, 16, 25 ff., 37 ff. u. **427**, 121, an anorg. Subst. **425**, 55 ff., 95 ff., fraktion. — 75, 95, u. **427**, 136; — v. Jod dch. Stärke s. Jod.

Aldehyde, aliphat.: Önanthol, Darst. a. Ricinusöl, Ott-Zimmermann **425**, 329; s. a. Acetaldehyd; aromat.: 1,2,3-Trimethyl-5-oxybenzaldehyd, v. Auwers-Ziegler **425**, 276; arom. Oxy- —: Red. der Oxime, Ott-Zimmermann **425**, 325, 327; s. a. Oxyaldehyde.

Alkylverbb. s. Stammkörper.

Aluminium, Hydroxyd: Adsorpt. v. Invertin, Willstätter-Racke **425**, 64, 77, 95, **427**, 137.

Amine, s. d. Stammkörper, s. a. Methyläthylamin, [Methyläthyl]-propyl-, -allyl-, -benzyl-amin; aromat. — (Aniline usw.), s. a. „Arylamine"; fettarom.: Darst. v. 2- u. 4-Oxy-, 2,4-Dioxy- u. 3-Methoxy-4-oxy-1-benzylamin (Vanillylamin) dch. katal. Red. v. Oxybenzaldoximen, Ott-Zimmermann **425**, 325, 328, Amidbildg. m. unges. u. gesätt. Carbonsäuren (Pfeffergeschmack) 319, 332 ff.

Aminoxyde, opt.-aktive —, Meisenheimer **428**, 252 ff., s. [Methyläthyl]-propyl-, -allyl- u. -benzylamin.

Ammoniumradikale, freie, Weitz-Roth-Nelken **425**, 161 ff., 187 ff.

Amyrilen (d-α-), Vesterberg-Westerlind **428**, 250.

Digitized by Google

Amyrin, Vorkommen v. —, Vesterberg **428**, 243ff.; Trennung v. α- u. β- —, Vesterberg-Westerlind **428**, 247ff., α- u. β-Benzoylverb. **249**, Umwandl. in Amyrilen **250**.
Analyse: Best. v. Invertin in Hefe u. Hefeauszügen (Zeitwert, Menge-Zeit-Produkt, Menge-Zeit-Quotient), Willstätter-Racke **425**, 6, 9.
Anthrachinon: Azide, Anthranile u. Azoderivate, Gattermann-Rolfes **425**, 135ff.; — -1-Anthranile (Benzoylenanthranile): Bildg. **136**, 137, 138, — - — **144**, 4-Nitro- — - — (u. Red.) **145**, 147, 2-Nitro-4-chlor- — - — **149**, 5-Dimethylanilinoazo- — - — - **155**; — -Azide: Bildg. u. Umwandl. in — -Anthranile **136**, 137, 138, — -1- — **144**, 4-Nitro- u. 4-Chlor- — -1- — **147**, 149, — -2-Azid u. Umw. in — -methyltriazolcarbonsäureester **139**, 143; — -Azo-verbb.: 1- u. 2- — - — -dimethylanilin, -anilin, -p-toluidin, -phenol **152** bis **156**, 1- — - — -resorcin **154**, 5-Diazohydroxylamido-1- — - — -dimethylanilin **154**, 1- u. 2- — - — -2-naphthol u. 2- — - — -1-naphthylamin **155**, 157, 1,5- — -bisazo-anilin u. -p-toluidin, 1- u. 2- — -azo-acetessigsäure, -Ester (u. Phenylhydr. dess.) u. zugeh. Phenylmethylpyrazolon **157** bis **160**; — -Chinondiazid(-1,4) **147**; Diamino-1,4- — **145**; Diazohydroxylamino- —: 4-Nitro- u. 4-Chlor-1- — - — **146**, **148**, 1- — - — -5-diazoniumsulfat **150**, s. a. — -Azoverbb.
Anthranile d. Anthrachinons s. d.
Arylamine: symm. m-Xylidin, Darst., Kond., Jacobson **427**, 207; Reindarst. u. katal. Redukt. v. as. m-Xylidin, Skita **427**, 269, 270; Methyläthylanilin (Darst., Nitrosoverb. u. Spaltg. ders.) Meisenheimer **428**, 255.
Arylhydrazine (s. a. Hydrazine), p-Äthoxyphenylhydrazone d. Brenztraubenaldehyds u. d. Brenztraubensäure, Jacobson **427**, 219.
Assoziationsverbindungen, bei Elektrolyten, Madelung **427**, 67ff.
Autolyse von Hefe (Loslösung d. Invertins), Willstätter-Racke **425**, 4, 25ff., 53.
Azide d. Anthrachinons s. d.
Azimide aus o-Semidinen s. d.
Azobenzol, Red. v. — en zu Hydrazobenzolen u. deren Umlagerung, Jacobson **427**, 142ff.: 4-Methyl-4'-amino- u. 4-Methyl-4'-jod- — 153, 4-Brom-4'-äthoxy- — **164**, 4-Methyl-4'-acetoxy- — 171, 3',4-Dimethyl-4'-acetoxy- — 179, 4-Brom-4'-acetoxy- — 185, 4-Äthoxy-4'-dimethylamino- — 188, 4-Methoxy- — -3-carbonsäure 199, 2',3-Dimethyl-4-acetamino- — 201, 3,5-Dimethyl- — 208.
Azoverbindungen d. Anthrachinons s. d.
Azotetralin, Schroeter **426**, 50.
Azoxytetralin, Schroeter **426**, 50.

B.

Benzidin, s. (Diamido-)Diphenyl; — -Umlagerung s. Hydrazobenzol.
Benzimidazole aus o-Semidinen, s. d.
Benzolkohlenwasserstoffe, Bildg. a. Semibenzolkohlenwasserstoffen, v. Auwers-Ziegler **425**, 231ff.: Pseudocumol 250, as. Äthyl-o-xylol 256, as. Propyl-o-xylol 259 (and. Synth. u. Tribromverb. 261), Durol 263, sym. Äthylpseudocumol (u. Dibromverb.) 265, Isodurol (?) 269, Pentamethylbenzol 271, 279, 1,2,3-Trimethyl-5-[β,β-dichlor-]äthylbenzol 277; Bldg. v. —n bei Einw. v. C_2H_2 auf Pyrit, Steinkopf **428**, 131, 144; Überf. v. (m- u. v. techn.) Xylol in Pyromellithsäure, Philippi **428**, 300, 305, 306, 1,3-Dimethyl-4-äthylbenzol **428**, 303, 1,3-Dimethyl-4,6-diäthylbenzol 304, Nitrierg. v. 1,4-Dimethyl-2,5-diäthylbenzol 308.

Digitized by Google

Benzonaphthoparathiazin (lin.), Fries-Kerkow **427**, 281ff., 294, 5,10-Dioxy- — u. Derivv. 292, — -5,10-chinon (u. Sulfoxyd, Sulfon, 2-Chlor-, 2-Brom-, N-Methyl-verb.) 281, 288ff., 2 Amino- — 301, 302, 2-(Acet-)Amino-5,10-dioxy- — u. Derivv. 300, 2-Amino- — -5,10-chinon u. Derivv. 297 bis 299.
Benzonaphtho-2-thiazim (lin.), Fries-Kerkow **427**, 302.
Benzoylen-anthranile, s. Anthrachinon- —.
Benzoylpyridinium, s. Pyridin.
Benzylpyridinium, s. Pyridin.
Betulin, Zusammensetzung, Vesterberg **428**, 246.
Biguanid, Madelung-Kern **427**, 21.
Biuret, a. Na-Dicyanamid, Madelung-Kern **427**, 21, O-Äthyl-iso- — 24.

C.

Camphocarbonsäure, Dreh.-Verm. v. — u. d. Äthylester, Rupe-Jäggi **428**, 195, Konstit. 197.
Campholsäure, d- — -l-menthylester, Darst., Dreh.-Verm., Rupe-Jäggi **428**, 184.
Campher, Dreh.-Verm. v. Acetyl- u. Dibenzoyl- —, Rupe-Jäggi **428**, 195; Nitro- —: Verb. m. Methyläthylpropylaminoxyd, Meisenheimer **428**, 268.
Carbinole: unges. hydroaromat., s. Cyclohexadienole.
Carbonsäuren, gesätt. aliphat.: Palmitin- u. Stearin-säure-vanillylamid, Ott-Zimmermann **425**, 336; ungesätt. aliphat.: Vanillyl- u. and. Oxybenzyl-amide (Pfeffergeschmack) v. — — (Hexylen-, Nonylen-, Undecylen-, Öl- u. Zimtsäure), Ott-Zimmermann **425**, 318, 331ff., Darst. v. Undecylensäure 329, v. Nonylensäure 330; aromat.: 1,3-Dimethyl-4,6-benzoldicarbonsäure, Philippi **428**, 305; s. a. Pyromellithsäure u. Mellithsäure; fettaromat.: Bildg. a. Semibenzolcarbonsäuren, v. Auwers-Ziegler **425**, 282ff., α-Tolyl-β,β-dichlorisobuttersäure 282, 283, 291, α-[as. m-Xylyl]-β,β-dichlorpropionsäure u. Ester 293, 2,4-Dimethyl-β-chloratropasäure 294; 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol-3,6-diessigsäure, Philippi **428**, 312; s. a. Diphenylessigsäure; — d. Semibenzolgruppe, s. Cyclohexadien-4-alkylidencarbonsäuren; alicycl. — s. Campholsäure; — des Tetralols, s. Tetralolcarbonsäure.
Chinondiazid d. Anthrachinons, s. d.
Cyanguanidin (Dicyandiamid), Madelung-Kern **427**, 21.
Cyanharnstoff, Madelung-Kern **427**, 25.
Cyan-isoharnstoff, O-Äthylverb., Madelung-Kern **427**, 6, 12, 22.
Cyanverbindungen, saure, Madelung **427**, 35ff.
Cyclohexadien(-2,5), 4-Alkylidenverbb. (Semibenzole): Bildg., Eig., Spektroch., Konstit., v. Auwers-Ziegler **425**, 217, 224ff., Umlag. in Benzolhomol. 231ff., desgl. v. Halogensubst.-Prodd. 243; 1,1-Dimethyl-4-methen-, -4-äthen- u. -4-propen- — 249, 251, 258, 1,1,3-Trimethyl-4-äthen- — 265, 1,1,2-Trimethyl-4-methen- — 268, 1,1,3,6- u. 1,1,2,6-Tetramethyl-4-methen- — 271, 278, 1,1,3,6-Tetramethyl-4-äthen- — 273.
Cyclohexadien-4-alkylidencarbonsäuren (Semibenzolcarbonsäuren), Bildung, Umlag. in Benzolcarbonsäuren, v. Auwers-Ziegler **425**, 280, 282, 284; 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-äthen-[α-carbonsäure](-4) 289, 1,3-Dimethyl-1- — - — -(2,5)-methencarbonsäure(-4) u. Ester 291.
Cyclohexadien-2,5-ole(-4), Bildg., Eig., Spektroch., v. Auwers-Ziegler **425**, 218ff., Umwandl. in Semibenzol-Kohlenwasserstoffe 224ff.,

Digitized by Google

Darst. (allg.) 248; 1,1-Dimethyl-4-äthyl- — 250, 1,1,3,4- u. 1,1,2,4-Tetramethyl- — 262, 267, 1,1,3-Trimethyl- u. 1,1,3,5-Tetramethyl-(4-äthyl- —) 264, 272, 1,1,3,4,6- u. 1,1,2,4,6-Pentamethyl- — 270, 278, 1,2,4,6-Tetramethyl-1-dichlormethyl- — 277; 1,4-Dimethyl-1-dichlormethyl-3-brom- —, v. Auwers-Ziegler 425, 308.

Cyclohexadienolcarbonsäuren, Bildg., Verh., v. Auwers-Ziegler 425, 280ff., α-[1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-(2,5)-ol(-4)]-propionsäure u. Ester 287.

Cyclohexadienone, Bildg., Umwandl., v. Auwers-Ziegler 425, 217ff., 246ff., Spektroch. 228; 1,3-Dimethyl- u. 1,2,6-Trimethyl-(1-dichlormethyl-cyclohexadien-2,5-on-4) u. Deriv. 262, 274; Kond. v. 1-Methyl-1-dichlormethyl- — u. Homologen mit Zn + Halogenfettsäureester 281ff.; Halogen-Add. u. -Substit.-Produkte, v. Auwers-Ziegler 425, 295ff.: Cl- u. Br-Derivv. v. 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-2,5-on(-4) 306, 307, 309, 310, v. 1,2-, 1,3- u. 1,4-Dimethyl-1-dichlormethyl- — 303ff., 312, 313, v. 1,3,6-Trimethyl-1-dichlormethyl- — 306.

Cyclohexan, stereoisom. 1,3-Dimethyl- —e, Bildg., Konfig. Skita 427, 261, 276; Oxy- — s. Cyclohexanole, Amino- — s. Cyclohexylamine.

Cyclohexanol, stereoisom. 2,4-Dimethyl- —e, Bildg., Konfiguration, Umwandl., Skita 427, 258, 265, 275, 277.

Cyclohexanon, Titrimetr. u. spektrometr. (Keto-Enol-) Analyse d. Oxymethylenverbb. v. —, 3-Methyl-, 3,4-Dimethyl- — u. v. Menthon, v. Auwers-Jacobsen 426, 182 bis 185, exp. Daten 224, 225; 2^e-4^t-Dimethyl- —: Darst., Derivv., Skita 427, 276, Kond. u. Red. des Oxims 277, 278; 2,3,5,6-Tetrabromverbb. v. — en s. zugeh. Cyclohexadienone.

Cyclohexenone, 5,6-Dichlorverb. s. zugeh. Cyclohexadienone.

Cyclohexylamin, stereoisom. 2,4-Dimethyl- —e, Bildg., Konfiguration, Derivate, Skita 427, 258, 265, 269ff., 278.

Cyclopentan, Ketone d. 1,2,2,3-Tetramethyl- — (Darst. u. Dreh.-Verm.), Rupe-Jäggi 428, 164ff.: — - - -1- phenylketon 164, — - - - 1 - benzylketon 168, — - - -1-phenyläthylketon 170, — - - - 1,α-naphthylketon 171; Carbinol s. „Cyclopentyl-".

Cyclopentancarbonsäure, Ketoderivate: 1,2,2-Trimethyl-1-methylketon- — -3, Darst., Dreh.-Verm. (u. Ester. Oxim. Semicarb.), Rupe-Jäggi 428, 173ff.

Cyclopentyl-phenylcarbinol, 1,2,2,3-Tetramethyl- — - - -1, Rupe-Jäggi 428, 166.

D.

Desoxyharnsäuren, Bildg., Konstit., Verh. v. 7,9-Dialkyl- —, Aufspaltg. in Formyl-di-alkamino-uracile u. Rückbildg. daraus, Umwandl. in 7,9-Dialkylharnsäuren, Biltz 426, 238ff.: 7,9-Dimethyl- — (Darst., Salze, Umwandl. in Dimethyl-harnsäure u. -thioharnsäure, Aufspaltg.), Biltz-Bülow 426, 246 bis 263, desgl. 7-Methyl-9-äthyl- — Biltz-Bülow 426, 264ff, desgl. 7-Äthyl-9-methyl- —, Biltz-Heidrich 426, 269ff., desgl. 1,7,9-Trimethyl- —, Biltz-Bülow 426, 283ff., desgl. 1,3,7,9-Tetramethyl- —, Biltz-Heidrich 426, 290ff., desgl. 7,9-Diäthyl- —, Biltz-Bülow 426, 299ff.

Dialyse, v. Invertinlösungen, Willstätter-Racke 425, 88.

Diastase, Freilegung des Invertins aus Hefe dch. —, Willstätter-Racke 427, 131.

Diazoamino-Verbb.: — -toluol, Darst. u. Umlag. (Aminoazo), Jacobson 427, 152, 153.

Digitized by Google

Diazoessigester, Kondens. m. Thiophen, Steinkopf-Augestad-Jensen 428, 154, 160.
Diazohydroxylamidoverbb., Umw. in Azidoverbb., Gattermann-Rolfes 425, 138 (s. a. Anthrachinon).
Diazoniumsalze (d. Anthrachinonreihe): Einw. v. Hydrazin, Gattermann-Rolfes 425, 137, v. Pyridin 139.
Dicarbonsäuren, aliphat.: s. Malonsäure; ungesätt. aliphat.: s. Glutaconsäure; aromat.: s. Phthalsäure; ungesätt. aromat.: Phenylglutaconsäure s. Glutaconsäure.
Dicyanamid, Madelung-Kern 427, 1ff., Salze 4, 14ff., Exist. des freien 7, 18, Methylverb. 17, Add.-Reakt. 9, 10, 21, Umwandl. in Tricyanmelamin 26.
Dihydroglyoxalin s. Diphenyl- —.
Diketodicarbonsäuren, fettaromat.: 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol-3,6-diketocarbonsäure, Philippi 428, 313.
Diketone, 1,3- —: Titrimetr. u. spektrometr. (Keto-Enol-) Analyse v. Acetylacetonen (Acetyl- u. Propionyl-aceton, Methyl-, Äthyl- u. Propyl-acetylaceton), v. Auwers-Jacobsen 426, 185 bis 196, Darst. u. Daten 226 bis 230, desgl. v. Benzoylacetonen (Benzoyl- u. Methylbezoyl-aceton, Propionyl-, Butyryl- u. Isovaleryl-acetophenon) 196 bis 206, 231 bis 234; Acetyl- u. Benzoyl-campher s. Campher.
Diolefine, Bidlg. v. Butadien (-1,3) bei Einw. v. C_2H_2 auf Pyrit, Steinkopf 428, 126.
Diphenyl, 3',4-Dimethyl-2,4'-diamino-5-acetamino- — u. Derivv., Jacobson 427, 203, 2,6-Dimethyl-4,4'-diamino- — u. Derivv. u. Entamidierg. 212ff., 2,6 u. 2,4-Dimethyl- — (u. Nitroverbb.) 214, 216.
Diphenylamin, Bildg. v. Amino- —en (Semidinen) aus Hydrazobenzolen, Reaktionsverlauf, Semidine u. Derivv. (Salicylaldehydverbb., Azimide, Imidazole, Mercaptoimidazole, Stilbazoniumbasen) ders., Jacobson 427, 145ff.: 5-Methyl-4'-jod-2-amino- — 157, 4'-Methyl-5-jod-2-nitro- und -2-amino- — 159ff., 4'-Methyl-5-äthoxy-2-nitro- u. -2-amino- — 162, 4'-Brom-5-äthoxy-2-amino- — 166, 5-Brom-4'-äthoxy-2-nitro- u. -2-amino- — 169ff., 5-Methyl-4'-oxy-2-amino- — 174, 4'-Methyl-4-amino- — 176, 3',5-Dimethyl-4'-oxy-2-amino- — 180, 4,4'-Dimethyl-5-äthoxy-2-amino- — 182, 2,4'-Dimethyl-4-amino- — 183, 4'-Brom-4-amino- — 185, 5-Äthoxy-4'-dimethylamino-2-amino- — 189, 5-Chlor-4'-dimethylamino-2-nitro- — 192, 5-Äthoxy-4'-dimethylamino-2-nitro- u. -2-amino- — 193, 5-Methoxy-2-amino- — 200, 3,3'-Dimethyl-4-amino-4'-acetamino- — 202.
Diphenyl-$\Delta^{1,2}$-dihydroglyoxalin (5,5-), Acetylierung v. 4-Oxo-5,5- — - —, Biltz-Seydel-Hamburger-Glaser 428, 226, 2-Methyl-4-oxo- — - — u. Derivv. 219ff., 227, 228 (2,3-Dimethylverb. 221), 4-Oxo- — - — -2-carbonsäure 225, 3-Methyl-4-oxo - — - —, Konstit. 236, 238.
Diphenylessigsäure, Darst., Bromierg., Biltz-Seydel-Hamburger-Glaser 428, 240, Amid 214.
Diphenyl-hydantoin, Darst., Biltz-Seydel-Hamburger-Glaser 428, 241, 3-Methylverb.: Bildg., Spaltg. dch. Alkali 217.
Diphenyl-tetrahydroglyoxalin (5,5-), 3-Methylverb., Biltz-Seydel-Hamburger-Glaser 428, 234; Umsetzungen beim Acylieren von 4-Oxo-5,5- — - — 198ff.: Darst. d. 4-Oxo-verb. 209, Acetylierung ders., Bildg., Verh. u. Konstit. v. (3-Acetyl-)1,2-Dimethyl-1',2-oxido-4-oxo-5,5- — - — u. Derivv. dess. 200ff., 219ff. (1,2,3-Trimethylverb. 216, 217, Oxyd. 219), Formylierung v. 4-Oxo- — - —, Bildg. u. Verh. v. 1-Methyl-1',2-oxido-4-oxo-5,5- — - — 207, 228ff. (3-Acylverbb. u. 3-Methylverb. 231, 232), Darst. (u. Diacetylverb.)

Digitized by Google

v. 2-Methyl-4-oxo- — - — 222, 224, Formylierung dess., Bildg. v. 1-Äthyl-1',2-oxido-4-oxo- — - — 206ff, 235ff., 3-Methyl-4-oxo- — -, Konstit. 238ff.; 1-Acetyl-2-oxy-2-methyl-3-formyl-5,5- — - — (?) 227.
Diphenyl-2-thiohydantoin (5,5-), Darst. u. Umwandl., Biltz-Seydel-Hamburger-Glaser 428, 208, 209.
Dipyridyl (γ,γ'-), Bildg. a. „Benzoylpyridinium", Weitz-Roth-Nelken 425, 168, 182, Benzoate 181, Verh. b. d. Reduktion 184; sog. N,N'-Dibenzyltetrahydro- —, Konstit., Umw., in „Benzylpyridinium", Weitz-Nelken 425, 187ff.
Disulfide mit benachbarten einf. u. mehrf. Bindungen, Fromm 426, 313ff.: Einw. v. Hydrazinen (a. Thiuret u. a. Persulfocyansäure) 315, 318.
Ditetralyl, 4,4'-Diamino-1,1'- — (Tetralidin), 4,4'-Dihydrazido- u. 4,4'-Diäthoxy-1,1'- —, Schroeter 426, 51, 52, 53, 1,1'-Diamino-2,2'- — u. Imid 52.
Drehungsvermögen, XIV. Unterss. über d. Einfluß d. Konstit. a. d. — opt.-akt. Subst.: Ketoderivate d. 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentans u. d. 1,2,2-Trimethylcyclopentan-3-carbonsäure, Rupe-Jäggi 428, 164ff.; XV. Eine neue Konstante f. d. Berechnung d. Kurve d. Rotationsdispersion: „Produkt d. Rot.-Disp.", Rupe 428, 188ff.

E.

Elektrolyte: Fragen d. Konstitution und Funktion v. —n, Madelung 427, 35ff.
Elution, s. Adsorption.
Enol s. Keto-Enol.
Enzyme, s. Invertin, Diastase.

F.

Farbige Verbb., Konstit., Energieverteilung, Madelung 427, 102.
Fermente, s. Invertin.
Formazylverbb., Di-p-äthoxy-formazyl-methylketon, Jacobson 427, 219.

G.

Glutaconsäure, Isomerie-Verhältnisse in der — -Reihe (Konstit. v. mono- u. disubstit. —en, Spaltg. dch. Ozon), Feist 428, 25ff., cis- u. trans-β-Methyl- — u. Ester 59ff. (Di- u. Trichlorverb. 66, Dibromid 67), cis- u. trans-α,β-Dimethyl- — u. Ester 68ff., cis- u. trans-β-Phenyl-α-methyl- — u. Ester 36, 47ff., cis- u. trans-β-Phenyl-α-methyl-α-carboxy- — -ester 40ff.
Glyoxaline, s. Diphenyl-di- u. -tetra- hydro- —.
Guanidin-Abkömml., s. Cyan- — u. Biguanid; - — — v. Thioharnstoffen s. Thioh.

H.

Halogenfettsäureester, s. Kondensationen.
Halogenverbb., s. Stammkörper.
Harnsäure, Bildg. v. 7,9-Dialkyl- —n aus 7,9-Dialkyl-desoxy- —n, Biltz 426, 240, 255: 7,9-Dimethyl- —, Biltz-Bülow 426, 255, 262, 7-Methyl-9-äthyl- —, Biltz-Bülow 426, 268, 7-Äthyl-9-methyl- — (u. Abk. :Glykol, Glykol-methyl- u. -äthyl-halbäther), Biltz-Heidrich 426, 280ff., 1,3,7,9-Tetramethyl- —, Biltz-Heidrich 426, 296.

Digitized by Google

Harnstoff-Abkömml., s. Cyan- —, Cyan-iso- —, Biuret.
Hefe, Bestimmung u. Isolierung des Invertins (s. d.) aus —, Willstätter-Racke **425**, 1ff.; **427**, 117ff.
Hexamethylen, Konfigurationsbest. v. stereoisomeren —en, Skita **427**, 255ff. (s. Cyclohexan).
Heterocyclische Hydrazo-Verbindungen, s. Hydrazoverbb.
Hydantoin, s. Diphenyl- — u. Diphenyl-thio- —.
Hydrazine: Einw. a. Phenyldithiobiuret, a. Phenylthiuret u. a. Persulfocyansäure, Fromm **428**, 315ff., 327, 337.
Hydrazobenzol: Benzidin- u. Semidin-Umlagerung, Jacobson **427**, 142ff., Umlag. v. zweifach parasubstituierten — 144ff. (Bildg. v. o-Semidinen 145, dirigierender Parasubstituent, Abstoßung von Substit. 146), Umlag. v. einfach parasubst. — 197ff., v. nicht parasubst. — 204ff., Versuche, die — -Umlagerung zu verallgemeinern 217ff.; Darst. u. Umlag. v. 4-Methyl-4′-jod- — 151, v. 4-Methyl-4′-äthoxy- — 161, v. 4-Brom-4′-äthoxy- — 164, 4-Methyl-4′-acetoxy- — 171, 3′,4-Dimethyl-4′-acetoxy- — 177, 4-Brom-4′-acetoxy- — 184, 4-Methyl-4′-dimethylamino- — 187, 4-Äthoxy-4′-dimethylamino- — 187, 4-Methoxy- — -3-carbonsäure 198, 2′,3-Dimethyl-4-acetamino- — 200, 3,5-Dimethyl- — 210; s. a. „Hydrazoverbindungen".
Hydradrazo-naphthalin (β,β'-), Umlagerung, Jacobson **427**, 195, Tab. Zusammenstellung. d. Umlag. v. — - —en, Jacobson **428**, 98.
Hydrazotetralin, Schroeter **426**, 49.
Hydrazoverbindungen, Experimentalbeitrag zur Kenntnis d. Umlagerung v. —, Jacobson **427**, 142ff.; Zusammenfassung d. Erfahrungen über d. Umlagerung v. — nebst Betrachtungen über Möglichkeiten ihrer Deutung, Jacobson **428**, 76ff., Formen der Umlagerung (Benzidin-, o,o- u. o,p-diphenyloide Umlag., o- u. p-Semidin-Umlag.) 80, Umlag. unter Abstoßung v. Substit. 83, 106, umlagernde Agenzien 84, tabell. Zusammenstellung d. Umlag. v. Hydrazobenzolen 90ff., desgl. v. — d. Naphthalinreihe 98, Verh. v. heterocycl. — 101, Einfluß d. Verteilung u. d. Natur d. Substituenten 105, Mechanismus d. Umlag. 108 bis 121; aromat. — s. Hydrazo-benzol u. -naphthalin; fettaromat. —: α-[p-Äthoxy-phenylhydrazino-]propionsäure, symm. Phenylbenzyl-hydrazin, Jacobson **427**, 220.

I.

Imidazol, 2,3-Tetralylen-μ-methyl- —, Schroeter **426**, 75.
Indigoide: 2-Tetral-thioindigo-disulfosäure, Schroeter **426**, 118.
Invertin, Willstätter-Racke, I. Abh., **425**, 1ff. (s. Inhaltsübersicht S. 1, 2), Bestimmung, Freilegung u. Isolierung v. — aus Hefe 1ff., Verhalten gegen Adsorptionsmittel (Kaolin, $Al(OH)_3$ usw.) 55ff., — -Präparate u. deren Reinigung 53, 94ff.; II. Abh., Willstätter-Racke **427**, 111ff., Mechanische u. enzymatische Freilegung des — 117ff., Darst. 133, Reinigung nach d. Adsorpt.-Verf. 136, Beschreibung d. — 138.
Ionen: Konstit. zusammenges. —, Madelung **427**, 46, Ursache d. Tendenz zur — -Funktion 56, komplexart. Aufbau scheinb. nicht kompl. — 67, Bildg. u. Zerfall v. — 83.
Isoxanthin ($\Delta^{7,8}$-), 9-Methyl-8-jod- —: Bildg. (a. 9-Methyl-8-thioharnsäure) u. Salze, Biltz-Bülow **426**, 306ff., Red. z. 9-Methyl- — 309; 9-Methyl-8-methylthiol- — 312.

J.

Jod, Verbindungen v. — mit Bestandteilen d. Stärke, v. Euler-Myr-

Digitized by Google

bäck **428**, 1ff., stufenweise Aufnahme des — aus Benzollösung dch. wäßrige Stärkelösungen 3, 14, 16.

K.

Kaolin, Adsorpt. v. Invertin, Willstätter-Racke **425**, 61, 85, 99.
Katalyse: differenzierte kolloidale Platinkatalysatoren, Skita **427**, 262, 268.
Ketoaldehyde, (α-): Brenztraubenaldehyd-p-äthoxyphenylhydrazon, Jacobson **427**, 219.
Ketodicarbonsäuren: Acylmalonsäuren s. Malonsäure.
Keto- u. Enol-Form: Titrimetr. u. spektrometr. Analyse v. — · — -Gemischen, v. Auwers-Jacobsen **426**, 161 bis 236, bes. 210, Kritik d. Bromtitration 162ff., 214, Best. v. Acylmalonestern 170ff., v. Oxymethylenverbb. 180ff., v. Abkömml. d. Acetylacetons 185ff., desgl. d. Benzoylacetons 196ff., desgl. d. Benzoylessigsäure 206ff.; Beziehungen v. · — u. — ·-Formen zu ihren Ionen, Madelung **427**, 78.
Ketone, aliphat.: s. Aceton; fettaromat.: as. Propionyl-o-xylol, v. Auwers-Ziegler **425**, 260; 1,3-Dimethyl-4-acetylbenzol, Philippi **428**, 302 (Red. z. KW-Stoff 303), 1,3-Dimethyl-4-äthyl-6-acetylbenzol (u. Oxyd. u. Red. z. K.-W.-St.) 304; 1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzol: Nitrierg. **428**, 306, 3,6-Dibromverb. u. Oxyd. ders. 311, 312; alicycl.-aromat.: (Abk. d. Tetramethylcyclopentans) s. Cyclopentan; ungesätt. hydroaromat.: s. Cyclohexadienone; — d. Thiophenreihe s. Thienylketone.
Ketosäuren, (α-): Brenztraubensäure-p-äthoxyphenylhydrazon, Jacobson **427**, 219; β- —: Acetessigsäure, s. Anthrachinonazo- —; Titrimetr. u. spektrometr. (Keto-Enol-) Analyse v. Derivv. d. Benzoylessigsäure (Methyl- u. Äthylester u. C-Äthylverb. dess.), v. Auwers-Jacobson **426**, 206 bis 210, Darst. u. Daten 234ff.; α-Benzoylpropionsäure (-Ester), Feist **428**, 53; Camphocarbonsäure s. d.; δ- —: s. (Ketoderiv. d.) Cyclopentancarbonsäure; s. a. Keto- u. Diketo-dicarbonsäuren.
Kohle, Oxyd. m. HNO_3, Philippi **428**, 287ff., 295, desgl. mit H_2SO_4 296ff. (Bildg. v. Mellithsäure u. Pyromellithsäure), Oxyd v. Braun- u. v. Steinkohle mit H_2SO_4 299.
Kohlenstoff-salze, Madelung **427**, 80.
Kohlenwasserstoffe, aliphat. gesätt.: s. Methan; ungesätt.: s. Diolefine, Acetylen; alicycl.: s. Semibenzole, Amyrilen; aromat.: s. Benzolkohlenwasserstoff; unges. fettaromat.: s. Styrol.
Komplexe, elektrol. u. nichtelektrol. —, Madelung **427**, 51, komplexart. Aufbau d. Ionen 67.
Koordinationsformel, für Salze u. Ionen, Madelung **427**, 45.
Kondensationen, Halogenfettsäureester + Zn mit Cyclohexadienonen, v. Auwers-Ziegler **425**, 281ff. (S-Verbb. als Kontaktgift 288).

M.

Malonsäure, Titrimetr. u. spektrometr. (Keto-Enol-) Analyse v. Acylmalonestern (Acetyl-, Propionyl-, n- u. i-Butyryl-, i-Valeryl-), v. Auwers-Jacobsen **426**, 170 bis 180, Darst. u. Daten 216 bis 222, desgl. v. Oxymethylen- — -estern 180, 222.
Mellithsäure, Entstehung (roh) aus Kohle, Philippi **428**, 286ff. (dch. Einw. v. HNO_3 290, 295, v. H_2SO_4 296), Anhydrisierung 293.
Menthol (l-), Ester d. Campholsäure, s. d.
Menthon, Titrimetr. u. spektrometr. (Keto-Enol-) Analyse v. Oxymethylen- —, v. Auwers-Jacobsen **426**, 184, 225.

Digitized by Google

Mercaptane: 1- u. 2-Tetralylthiol, u. Abk., Schroeter **426**, 117.
Methan, Bildg. bei Einw. v. C_2H_2 auf Pyrit, Steinkopf **428**, 125.
Methyläthylallylamin, Darst., Pikrat, Meisenheimer **428**, 270; Aminoxyd: Darst. 273, Spaltg. in opt.-akt. 269, 274ff. (d-Bromcampher-sulfonate).
Methyläthylamin, Darst., Salze, Meisenheimer **428**, 256.
Methyläthylbenzylamin, Darst., Salze, Meisenheimer **428**, 279; Aminoxyd: Darst. u. Spaltg. in opt.-akt. (d-Bromcamphersulfonate) 278, 281ff.
Methyläthylpropylamin, Darst., Salze, Meisenheimer **428**, 258; Aminoxyd: Darst., Chlorhydr., Pt-Salz 260, Vers. d. Spaltg. in opt. akt. 252, 263ff. (d-Bromcamphersulfonat, d-Tartrat u. Verb. m. Nitrocampher).
Molekulargewicht, Siedep.-Konst. v. Chlorbenzol, Weitz-Roth-Nelken **425**, 176.

N.

Naphthalin, Unterss. ü. hydrierte —e u. deren Umwandl., Schroeter: I. Abh., Red. v. — zu Tetrahydro- — = „Tetralin" (s. d.) **426**, 1ff.; II. Abh., Nitro- u. Aminoderivv. des Tetralins (s. d.) 17ff.; III. Abh., Tetralinsulfosäuren, Tetralole (s. d.) u. deren Derivate 83ff.
Naphthochinon (1,4-), 2,3-Dichlor- —, Fries-Kerkow **427**, 286, 2-Anilido-3-chlor- — 287, 2-Anilido-3-mercapto- (u. -3-methylmercapto-) — u. Umwandl. in lin. Benzonaphthoparathiazin-chinon 281ff., 288, 2-p-Aminoanilido-3-chlor- — (u. Acetylverb.) 295, 296, 2-p-(Acet-)Aminoanilido-3-mercapto- (u. -3-methylmercapto-) — u. Umwandl. 296, 297.
Nitrierung v. Tetralin, Schroeter **426**, 39, 43, 48.
Nitroverbb., s. Stammkörper.
Nitroverbindungen, saure, Madelung **427**, 42ff.
Nomenklatur, von stereoisom. Cyclohexanderivaten, Skita **427**, 267.

O.

Olibanol, α-, β- u. γ-Form, Fromm-Klein **425**, 208ff., α-Dihydro- —214.
Optisch-aktive, s. Drehungsvermögen — · — Subst.; — · — Aminoxyde, s. d.
Oxime, Darst. u. katal. Red. v. Oxybenzaldoximen, Ott-Zimmermann **425**, 325, 327.
Oxyaldehyde, aromat.: Salicylaldehyd-Verbb. v. o-Semidinen, Jacobson **427**, 158ff. (s. d. Semidine); s. a. „Oxime".
Oxymethylen-Verbb., Tritrimetr. u. spektrometr. (Keto-Enol-) Analyse v. — · — (— -Malonester, -Diäthylketon, -Menthon u. and. -Cyclohexanone), v. Auwers-Jacobsen **426**, 180 bis 185, Darst. u. Daten 222 bis 226.
Oxysäuren, ungesätt. hydroaromat., s. Cyclohexadienolcarbonsäuren.

P.

Persulfocyansäure, Einw. v. Hydrazinen, Fromm **426**, 318, 321, 337.
Pfeffer, Natürl. u. künstl. — -stoffe u. Beziehungen zw. Konstit. u. — -geschmack, Ott-Zimmermann **425**, 314ff., 320.
Phenanthrazin, 2,3-Tetralylen- —, Schroeter **425**, 75, 1,2- — 77.
Phenole: Einw. v. $CHCl_3$ + KOH, v. Auwers-Ziegler **425**, 217ff., so auf Hemellithenol 274; katal. Reduktion v. as. m-Xylenol, Skita **427**, 275.

Digitized by Google

Phenyldithiobiuret, Einw. v. Hydrazin, Fromm **426**, 326.
Phenylhydrazin, s. Hydrazine.
Phenyltriazole, s. Triazole.
Phthalsäure, Sulfamin- u. Sulfimid- —, Darst., gegens. Bezieh., Säurestärke, Salze, Ester, Chlorid, Zincke-Greune **427**, 221ff.
Phytosterine, s. Amyrin, Betulin.
Pinononsäure, Bildg. a. Pinen u. a. Olibanol, Fromm-Klein **425**, 211, 213.
Platin, s. Katalyse.
Pseudosäuren, Konstit., Madelung **427**, 35ff.
Pyrazolone a. Anthrachinonazoverbb., s. d.
Pyridin: 5-Diazohydroxylamidoverb. u. 5-Anthranil des Pyridyl-1-anthrachinons, Gattermann-Rolfes **425**, 139, 151; Reduktion v. — -Benzoylchlorid: freies „Benzoylpyridinium", Weitz-Roth-Nelken **425**, 161ff.; „dimol. Benzylpyridinium" (sog. Dibenzyltetrahydrodipyridyl), Konstit., Verh., Umwandl. in d. Radikal „Benzylpyridinium", Weitz-Nelken **425**, 187ff.
Pyrit, Einw. v. Acetylen (s. d.), Steinkopf **428**, 123ff.
Pyromellithsäure, Darst.dch. Oxyd. v. Kohle, Philippi **428**, 286, 294, 298, Synth. aus m- u. techn. Xylol 300, 305, 306, Mono- u. Dinitro- — 309, Dibrom- — 313.

Q.

Quecksilber, HgCl- u. HgSCN-Verb. v. 3-Äthylthiophen, Steinkopf **428**, 137, 3, 3'-Diäthyl-2,2'-Hg-dithienyl 138; s. a. Thiophene.

R.

Radikale, freie Ammonium- —, Weitz-Roth-Nelken **425**, 161ff., Weitz-Nelken **425**, 187ff.
Reduktion, katal. — v. Oxybenzaldoximen, Ott-Zimmermann **425**, 325, 327; katal. — v. Naphthalin zu Tetrahydronaphthalin (Tetralin), Schroeter **426**, 11, 13.
Ricinusöl, pyrog. Spaltg., Ott-Zimmermann **425**, 329.
Rohrzucker, Inversionsgeschwindigkeit dch. Invertin, Willstätter-Racke **425**, 6ff.
Rotationsdispersion, s. Drehungsvermögen.

S.

Salze u. Pseudosalze, Konstit., Madelung **427**, 51.
Säuren, Konstit., E- u. S-Form, Madelung **427**, 35ff., 43ff., s. a. Ionen.
Semibenzol, Kohlenwasserstoffe der — -Gruppe, v. Auwers-Ziegler **425**, 217ff., s. (4-Alkyliden-)Cyclohexadiene(-2,5); — -Carbonsäuren, v. Auwers-Ziegler **425**, 280ff.
Semidine, s. (Amino-)Diphenylamine.
Semidin-Umlagerung, Jacobson **427**, 144ff.
Spektrochemie: v. Cyclohexadienolen, v. Auwers-Ziegler **425**, 221, v. Semibenzolkohlenwasserstoffen 226, v. Cyclohexadienonen 228, v. Semibenzolcarbonsäuren 286; titrimetr. u. spektrometr. Analyse v. Keto-Enol-Gemischen, v. Auwers-Jacobsen **426**, 161 bis 236, bes. 210 (s. „Keto-Enol"), „Normalwerte" d. Exaltationen 177, 193.
Stärke, Jod- —, s. Jod; Phosphorgehalt d. —, v. Euler-Myrbäck **428**, 23.
Stereoisomerie, Konfigurationsbest. v. stereoisom. Hexamethylenen, Skita **427**, 255.

Digitized by Google

Stilbazoniumbasen, aus o-Semidinen, Jacobson **427**, 190.
Styrol, β-Chlorstyrole aus chlorsubstit. Semibenzolcarbonsäuren, v. Auwers-Ziegler **425**, 283ff. (2,4-Dimethyl-β- — 293).
Substituenten, Wirkung auf Verlauf d. Umlagerung v. Hydrazoverbb., Abstoßung von —, Jacobson **427**, 144ff.; Einfluß d. Natur u. d. Verteilung d. — bei d. Umlagerung v. Hydrazoverbb., Jacobson **428**, 105ff., Abstoßung v. — 83, 106.
Sulfaminphthalsäure, Zincke-Greune **427**, 221, 248ff.
Sulfimidphthalsäure, (Saccharincarbonsäure), Zincke-Greune **427**, 221, 233ff.
Sulfosäuren, s. Stammkörper.
Sulfurierung v. Tetralin, Schroeter **426**, 111, 114, v. Tetralol 122.

T.

Tetrahydroglyoxalin, s. Diphenyl- —.
Tetralidin, Schroeter **426**, 51.
Tetralin (Tetrahydronaphthalin), Darst. u. Eig., Schroeter **426**, 11, 13ff.; Nitro- u. Aminoderivv. 17 bis 83 (s. Inhaltsang. S. 39): Mono-, Di- u. Trinitro-, Hydrazo-, Azo-, Azoxy-, Nitro-amino-, Mono-, Di- u. Triamino-tetraline u. Derivv. (Acyl-, Alkyl-Verbb., Imidazole, Phenanthrazine); Ditetralylverbb. s. d.; — -sulfosäuren, Tetralole u. deren Derivv. 83 bis 160: 2-Sulfosäure u. Deriv. 85, 111, 1-Sulfosäure 85, 114, Tetralylthiole (s. d.) 85, 117, 2-Tetralol (s. d.) u. Derivv. 87, 119 bis 151, 1-Tetralol (s. d.) 103, 151ff.
Tetralol (Oxytetralin), 2- —: Darst. u. Derivv (Äther, Acylverbb., Sulfosäuren, Bromderivv., Bromsulfosäuren, Bromnitro-, Bromamino- u. Amino-Verbb., Aminosulfosäuren, Dinitro-, Nitroamino- u. Diaminoverbb. u. Abk. dieser Verbb.), Schroeter **426**, 87ff., 119—147 (s. Inhaltsverz. S. 111); 2- — -3-carbonsäure (s. d.) 147; 1- —: Darst. u. Derivv. (Nitrosoverb., Aminoverbb. u. Abk.) 103, 151ff., 1- — -2-carbonsäure 158.
Tetralol-carbonsäure („Tetralsalicylsäure"), 2- — -3- —, Darst., Ester u. a. Säurederivv., Acetyl-, Nitro-, Aminoverbb., Schroeter **426**, 147 bis 151; 1- — -2- — u. Abk. 158ff.
Tetralyl-thiol (1- u. 2-), u. — -thioessigsäure u. Tetral-thioindigo-disulfosäure, Schroeter **426**, 85, 117.
Thienylketone: 2-Äthyl-5-acetothienon, Oxim u. Semicarb., Steinkopf **428**, 143, 144.
Thiodiazole, Synth. v. —en, Fromm **426**, 313ff.: 3,5-Thioamino-4,1,2- — (u. Abk.) 325, 342, 3,5-Diamino- — 326, 343.
Thioharnsäure (8-), Entschwefelung v. 7,9-Dialkyl- —en, Umwandl. in (7,9-Dialkyl-) Desoxyharnsäuren, Biltz **426**, 237ff.: 7,9-Dimethyl- — (Darst., Umwandl. in u. Rückbildg. aus Dimethyl-desoxyharnsäure), Biltz-Bülow **426**, 247ff., 255, 256, 7-Methyl-9-äthyl- — (Darst. u. Umwandl.), Biltz-Bülow **426**, 264ff., desgl. 7-Äthyl-9-methyl- —, Biltz-Heidrich **426**, 270ff. (Verb. m. KJ_3 276), 1,7,9-Trimethyl- —, Biltz-Bülow **426**, 284ff. (Bldg. a. 7,9-Dimethyl- — 285), 1,3,7,9-Tetramethyl- —, Biltz-Heidrich **426**, 291ff., 7,9-Diäthyl- —, Biltz-Bülow **426**, 300ff.; 9-Methyl- —: Entschwefelung, Biltz-Bülow **426**, 306, Methylierung (zu -8-methylthiolisoxanthin) 312; 1,3,7-Trimethyl- —: Methylierung, Biltz-Heidrich **426**, 293.
Thioharnstoff, Phenyl- —, Fromm **426**, 326, Aminoguanidophenyl- — 316, 327, 330.
Thiophen, Studien in der — -Reihe, XIII. Einwirkg. v. Acetylen auf Pyrit, Steinkopf **428**, 123ff., Bildg. v. Homologen des — (neben —):

Digitized by Google

2-Thiotolen (u. HgCl- u. HgSCN-Verb.) **134**, 3-Thiotolen (u. Di-HgCl-Verb.) 135, 2,3-Thioxen (u. HgSCN-Verb.) 136, 3-Äthyl- — 141, (HgCl- u. Di-HgCl-Verb., 3,3′-Diäthyl-2,2′-Hg-dithienyl 137, 138), 2-Äthyl- — 141, 144; XIV. Kondensat. v. — u. Diazoessigester, Steinkopf-Augestad-Jensen **428**, 154ff.: Bicyclo-Δ^2-α-penthiophen-5-carbonsäure u. Ester u. Amid 159, 160ff.; Ketone d. — -Reihe, s. Thienylketone.

Thiopseudoharnsäure (8-), Darst. v. 7,9-Dimethyl- — u. Umwandl. in 7,9-Dimethyl-thioharnsäure, Biltz-Bülow **426**, 246, 247 (Methylierung → Tetra- 292), desgl. 7-Methyl-9-äthyl- —, Biltz-Bülow **426**, 264, desgl. 7-Äthyl-9-methyl- —, Biltz-Heidrich **426**, 271, desgl. 1,7,9-Trimethyl- —, Biltz-Bülow **426**, 283, desgl. 1,3,7,9-Tetramethyl- —, Biltz-Heidrich **426**, 291, desgl. 7,9-Diäthyl- —, Biltz-Bülow **426**, 299.

Thioverbb. v. Triazolen, s. d.

Thiurete, Einw. v. Hydrazinen, Fromm **426**, 315ff., 327.

Triazol, aus Anthrachinon-2-azid u. Acetessigester, Gattermann-Rolfes **425**, 139, 143.

Triazol (1,2,4-), Synth. v. —en (aus Thiureten u. a. Persulfocyansäure + Hydrazinen), Fromm **426**, 313ff.: 3,5-Aminoanilino- — u. Umwandl., Deriv. 317, 328, 3,5-Thioanilino- — u. Umwandl. 317, 327ff., 3,5-Oxyanilido- — 318, 331, 3,5-Dianilido- — 318, 332, 1-Phenyl- (u. 1-Nitrophenyl)-3,5-dithio- — (3,5-Dimethylverb. u. deren Sulfon) 319, 320, 332ff., 1-Phenyl- (u. 1-Nitrophenyl)-3-thio-5-oxy- — (3-Methylsulfon u. 5-Methoxyverb.) 320, 334ff., 1-Phenyl-3-amino-5-thio- — u. Derivv. 321, 336, 3,5-Dithio- — u. Deriv. 321, 339ff. (sog. — - — v. Freund u. Imgart 323), 3,5-Thioamino- — u. Derivv. 321, 338ff. (sog. — - — v. Freund u. Imgart 326).

Triazole (Azimide) aus o-Semidinen, s. d.

Tricarbonsäuren, unges.: Phenylcarboxyglutaconsäure, s. Glutaconsäure.

Tricyanmelamin, Salze, Madelung-Kern **427**, 26, 29ff., Methylverb. 33, Exist. d. freien — 34.

U.

Umlagerung, v. Hydrazoverbb., s.d., sowie Benzidin- —, Semidin- —; — d. Semibenzole z. Benzolkohlenwasserstoffen, v. Auwers-Ziegler **425**, 231ff. (Wanderung v. aliph. Resten 236, 241), desgl. d. Semibenzolcarbonsäuren 282, 285, 288ff.

Uracil, Bildg. v. (5-Formyl-)5,6-Di-alkamino- —en aus 7,9-Dialkyldesoxyharnsäuren u. Rückumwandl. in diese, Biltz **426**, 239, 240, Umwandl. d. 5,6-Di-alkamino-5-carbonsäureester in Dialkylharnsäuren 240: 5,6-Di-methylamino- — (u. 5-Formylverb. u. 5-Carbonsäure-Ester usw.), Biltz-Bülow **426**, 257ff., 5-Äthyl-6-methyl-5,6-diamino- — usw., Biltz-Heidrich **426**, 277ff., 3-Methyl-5,6-di-methylamino- — (Formylverb.), Biltz-Bülow **426**, 289, 1,3-Dimethyl-5,6-di-methylamino- —, Biltz-Heidrich **426**, 297ff., 5,6-Di-äthylamino- — (Formylverb.), Biltz-Bülow **426**, 304.

Uran, Verb. v. Invertin-Lösungen geg. — -ylacetat, Willstätter-Racke **425**, 91.

Z.

Zentralatom, in Ionengebilden, Madelung **427**, 78, 99.

Digitized by Google

Autorenregister.

A.

Augestad-Jensen (Halvard) u. Steinkopf, vgl. bei Steinkopf u. Augestad-Jensen.

v. Auwers (K.) u. Ziegler (K.), Über Kohlenwasserstoffe der Semibenzolgruppe 425, 217.

— u. —, Über Carbonsäuren der Semibenzolgruppe 425, 280.

— u. —, Über Chlor- und Bromderivate alkylierter Cyclohexadienone 425, 295.

— u. Jacobsen (Helene), Über die titrimetrische und spektrometrische Analyse von Keto-Enol-Gemischen 426, 161.

B.

Biltz (Heinrich), 7,9-Dialkyldesoxyharnsäuren 426, 237.

— u. Bülow (Hans), 7,9-Dimethyldesoxyharnsäure 426, 246.

— u. —, 7-Methyl-9-äthyl-desoxyharnsäure 426, 264.

— u. Heidrich (Dorothea), 7-Äthyl-9-methyl-desoxyharnsäure 426, 269.

— u. Bülow (Hans), 1,7,9-Trimethyl-desoxyharnsäure 426, 283.

— u. Heidrich (Dorothea), 1, 3, 7, 9-Tetramethyl-desoxyharnsäure 426, 290.

— u. Bülow (Hans), 7,9-Diäthyldesoxyharnsäure 426, 299.

— u. —, 9-Methyl-8-jod-$\Delta^{7,8}$-isoxanthin 426, 306.

—, Seydel (Karl) u. Hamburger-Glaser (Edith), Umsetzungen, die beim Acylieren von 5,5-Diphenyl-4-oxotetrahyodroglyoxalin auftreten 428, 198.

Breuer (Paul Karl) u. Feist, vgl. bei Feist u. Breuer.

Bülow (Hans) u. Biltz, vgl. bei Biltz u. Bülow.

E.

Euler (H. v.) u. Myrbäck (Karl), Verbindungen von Jod mit Bestandteilen der Stärke 428, 1.

F.

Feist (Franz), Isomerieverhältnisse in der Glutaconsäurereihe 428, 25.

—, Über β-Phenyl-α-methylcarboxyglutaconsäureester und die Isomerie der Phenylglutaconsäuren. Gemeinsam mit Breuer (Paul Karl) u. Lubricht (Bernhard), 428, 40.

—, u. Breuer (Paul Karl), Neue Beiträge zur Kenntnis der beiden β-Methylglutaconsäuren 428, 59.

—, Über α,β-Dimethylglutaconsäure. Zum Teil gemeinsam mit Breuer (Paul Karl) 428, 68.

Fleischer, Berichtigung 425, 338.

Fries (K.) u. Kerkow, Über lineares (Benzo-naphtho)-parathiazin 427, 281.

Fromm (Emil) u. Klein (Richard), Über Olibanole 425, 208.

—, Disulfide mit benachbarten einfachen und mehrfachen Bindungen. Synthesen von Triazolen und Thiodiazolen 426, 313.

G.

Gattermann (Ludw.)† u. Rolfes, (Hans), Über Azide, Anthranile

Digitized by Google

und Azoderivate des Anthrachinons 425, 135.

Greune (H.), u. Zincke, vgl. bei Zincke u. Greune.

H.

Hamburger-Glaser (Edith), Biltz u. Seydel, vgl. bei Biltz, Seidel und Hamburger-Glaser.

Heidrich (Dorothea) u. Biltz, vgl. bei Biltz und Heidrich.

J.

Jacobsen (Helene) u. v. Auwers, vgl. bei v. Auwers und Jacobsen.

Jacobson (Paul), Weitere Experimentalbeiträge zur Kenntnis der Umlagerung von Hydrazoverbindungen 427, 142.

—, Zusammenfassung der Erfahrungen über die Umlagerung von Hydrazoverbindungen, nebst Betrachtungen über Möglichkeiten ihrer Deutung 428, 76.

Jäggi (A.) u. Rupe, vgl. bei Rupe.

K.

Kerkow (F.) u. Fries, vgl. bei Fries u. Kerkow.

Kern (E.) u. Madelung, vgl. bei Madelung u. Kern.

Klein (Richard) u. Fromm, vgl. bei Fromm u. Klein.

M.

Madelung (W.), u Kern (E.), Über Dicyanamid 427, 1.

— u. —, Über Tricyanmelamin 427, 26.

—, Über Fragen der Konstitution und Funktion von Elektrolyten 427, 35.

Meisenheimer (Jakob), Optisch-aktive Aminoxyde III. 428, 252.

Myrbäck (Karl) u. v. Euler, vgl. bei Euler u. Myrbäck.

N.

Nelken (Annemarie) Weitz u. Roth, vgl. bei Weitz, Roth u. Nelken.

O.

Ott (Erwin) u. Zimmermann (Kurt), Über natürliche und künstliche Pfefferstoffe und die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Pfeffergeschmack 425, 314.

P.

Philippi (Ernst), Zur Kenntnis der Mellithsäure, Pyromellithsäure und ihrer Entstehung bei der Oxydation von Kohle 428, 286.

R.

Racke (Fritz) u. Willstätter, vgl. bei Willstätter u. Racke.

Rolfes (Hans) u. Gattermann, vgl. b. Gattermann u. Rolfes.

Roth (Adolf), Weitz u. Nelken, vgl. bei Weitz, Roth und Nelken.

Rupe (H.), Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen;

XIV. Jäggi (A.) Ketoderivate des 1, 2, 2, 3-Tetramethylcyclopentans und der 1, 2, 2 - Trimethylcyclopentan - 3 - carbonsäure 428, 164;

XV. Rupe (H.), Eine neue Konstante für die Berechnung der Kurve der Rotationsdispersion 428, 188.

S.

Schroeter (G.), Untersuchungen über hydrierte Naphthaline und deren Umwandlungen. Erste Abhandlung 426, 1.

—, desgl., Zweite Abhandlung 426, 17.

—, desgl., Dritte Abhandlung 426, 83.

Digitized by Google

Seydel (K[arl]), Biltz u. Hamburger-Glaser, vgl. bei Biltz Seidel und Hamburger-Glaser.

Skita (A.), Über Konfigurationsbestimmungen bei stereoisomeren Hexamethylenen 427, 255.

Steinkopf (Wilhelm), Studien in der Tiophenreihe;

XIII. Über die Einwirkung von Acetylen auf Pyrit. (Exp. mitbearb. von Julius Herold) 428, 123;

XIV. — u. Augestad-Jensen (Halvard), Über die Kondensation von Diazoessigester und Thiophen 428, 154.

V.

Vesterberg (K. Alb.), Beiträge zur Chemie der Terpene, Phytosterine und Harze:

I. Über das Vorkommen von Amyrin 428, 243;

II. — und S. Westerlind, Trennung von α- und β-Amyrin. Darstellung von α-Amyrilen 428, 247.

W.

Weitz (Ernst), Roth (Adolf)† u. Nelken (Annemarie), Über freie Ammoniumradikale, I. Das Benzoylpyridinium 425, 161.

— u. Nelken (Annemarie) (mitbearbeitet von R. Ludwig), Über freie Ammoniumradikale, II. Das Benzylpyridinium 425, 187.

Westerlind (S.) u. Vesterberg vgl. bei Vesterberg und Westerlind.

Willstätter (Richard) und Racke (Fritz), Zur Kenntnis des Invertins. (Erste Abhandlung) 425, 1.

— u. —, desgl., Zweite Abhandlung 427, 111.

Z.

Ziegler (K.) u. v. Auwers vgl. bei v. Auwers u. Ziegler.

Zimmermann (Kurt) und Ott, vgl. bei Ott und Zimmermann.

Zincke (Th.) und Greune (H.), Über Sulfaminphthalsäure und Sulfimidphthalsäure 427, 221.

Digitized by Google